Zur Kenntnis der rumänischen Naphtensäuren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt a. M.

vorgelegt von

Martin Reuter

aus Leverkusen a. Rh.

1 9 3 4

Bernhard Sporn, Buchdruckerei u. Verlagsanstalt, Zeulenroda i. Th.

Referent: Professor Dr. J. v. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 1934.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547409_0048

Die Naphtensäuren sind seit ihrer Entdeckung[1]) Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Obwohl sie nur einen sehr kleinen Teil des Erdöls darstellen — der Prozentsatz im Rohöl schwankt zwischen 0,1 und 2,4% je nach Herkunft — so sammeln sich bei der enormen jährlichen Rohölförderung von 200 Mill. T. (1929) doch hunderttausende Kilo dieser Carbonsäuren an, die aber nur zum Teil technische Verwendung finden. Die wissenschaftliche Erforschung der Naphtensäuren hat durch ihre innige Beziehung zum Problem des Erdöls eine besondere Bedeutung. Auf die Fragen: was ist Erdöl, was ist sein Ausgangsmaterial, wie ist es daraus entstanden? haben wir ja leider bisher nur ungenügende Antworten. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß zwischen den Naphtensäuren und den Kohlenwasserstoffen des Erdöls genetische Zusammenhänge bestehen, daß nämlich die Naphtensäuren durch oxydative Vorgänge aus den Kohlenwasserstoffen des Erdöls entstanden sind, gleichgültig, ob die Naphtensäuren schon vor der Raffination vorliegen oder erst bei letzterer gebildet werden. Sie sind chemisch so widerstandsfähig, daß sie durch die Raffinationsprozesse nicht verändert werden. Aber auch die unwahrscheinliche Annahme, daß die Naphtensäuren veränderte oder unveränderte Bestandteile des Ausgangsmaterials des Erdöls sind, würde die Bedeutung ihrer genauen Kenntnis für das Problem des Erdöls nicht mindern. Mit Rücksicht auf die ausgezeichnete Monographie von M. Naphtali[2]) und die ausführlichen Arbeiten von J. v. Braun und Mitarbeitern[3]) sei von den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen über Naphtensäuren nur folgendes hervorgehoben.

Die Arbeiten waren früher hauptsächlich mit niedrigsiedendem Material ausgeführt und zeigten, 1. daß es sich um Carbonsäuren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ handelt; 2. da es gesättigte Verbindungen waren, mußte ein Polymethylenring angenommen wer-

[1]) Hell u. Medinger, B. 7, 1216 (1874).
[2]) Chemie, Technologie u. Analyse der Naphtensäuren, Stuttgart 1927.
[3]) A. 490, 100 (1931); Petroleum 28, Nr. 50, 1 (1932).

den. Dafür kam vor allem der Cyclopentanring in Frage, da man durch Dehydrierung nicht zu aromatischen Derivaten kommen konnte [4]). 3. Selbst aus mühsam erhaltenen ganz scharf siedenden Fraktionen ließ sich mit Hilfe der üblichen Säurederivate z. B. der Amide nichts einheitliches isolieren, sodaß ein tieferes Eindringen in die Konstitution außer in einem Falle [5]) unmöglich war. Der Hauptmangel der älteren Arbeiten war die unvollständige Befreiung der Naphtensäuren von den Kohlenwasserstoffen und Phenolen, sodaß über die Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ noch keine endgültige Sicherheit bestand. Die Reinigung ist nämlich deshalb so schwierig, weil die alkalischen Lösungen der Naphtensäuren, besonders der höheren, erhebliche Mengen Phenole und Kohlenwasserstoffe auflösen und emulgieren, die sich auch durch oftmaliges Ausäthern kaum entfernen lassen. Es war ein großer Fortschritt, als v. Braun [6]) die Naphtensäuren mit Stickstoffwasserstoffsäure in die entsprechenden Amine nach der Methode von K. F. Schmidt überführte. Die sauren Lösungen der Naphtenamine emulgieren im Vergleich zu den alkalischen Lösungen der Säuren nur sehr wenig Kohlenwasserstoffe, deren letzte Reste sich durch Auskochen der Amin-Oxalate mit Petroläther entfernen lassen. So wurden zuverlässige Analysenwerte erhalten, die zur Festlegung der Siedegrenzen und zur Berichtigung der obigen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ führten.

Siedegrenzen.

1. Aus Leuchtöl (12 mm)

118—127° = C_7+C_8
130—137° = C_8
139—141° = C_9
140—148° = C_9+C_{10}
148—155° = C_{10}
165—179° = C_{12}
179—194° = C_{13}
190—210° = C_{14}

2. Aus Schmieröl (12 mm)

163—172° = C_{12}
183—200° = C_{14}
200—220° = C_{16}
220—240° = C_{18}
240—270° = C_{20}

[4]) Zelinsky, B. 44, 3121 (1911).

[5]) s. u.

[6]) A. 490, 105 (1931).

Nur die niederen Säuren mit 8—12 Kohlenstoffatomen besitzen die monocyclische Formel $C_nH_{2n-2}O_2$. Bei den höheren mit 13 bis zu den höchsten Gliedern mit etwa 20 Kohlenstoffatomen liegt dagegen die Formel $C_nH_{2n-4}O_2$, vor, der ein bicyclisches Ringsystem entspricht. Die Säuren mit 7 C-Atomen entsprechen der Formel $C_7H_{14}O_2$, sind also nicht mehr cyclisch, sondern offen. Auch bei Säuren aus Rohöl (und zwar aus rumänischem) fanden sich dieselben Siedegrenzen, vor allem die gleiche Grenze zwischen monocyclischen und bicyclischem Material. Dieselben Formeln und Siedegrenzen wurden auch bei allen anderen Naphtensäuren beliebiger Herkunft gefunden, mit Ausnahme der galizischen Säuren.

Die Bindungsart des Carboxyls ermittelte v. Braun durch Anwendung seiner Imidchloridmethode [7]) auf die Naphtensäuren. Läßt man auf die monoalkylierten Naphtensäureamide Phosphorpentachlorid einwirken, so werden die Amide der Formel $R'CH_2CONHR$ übergeführt in Amide $R'CCl_2CONHR$, die Amide $\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}>CHCONHR$ in Amide $\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}>CClCONHR$; die Amide $\begin{matrix}R'\\R''\\R'''\end{matrix}>CCONHR$ bleiben unverändert. Zur übersichtlichen Betrachtung der Chlorierungsergebnisse führte v. Braun den Begriff der Chlorzahl ein, welcher die von 100 Molekülen aufgenommene Anzahl Cl-Atome angibt. Die Chlorzahl wird berechnet aus dem Ausdruck $\frac{x}{100-x} \cdot \frac{M}{35{,}5} \cdot 100$, worin x den gefundenen Prozentgehalt an Chlor und M das Molekulargewicht der Säure angibt. Bei einer Chlorzahl 200 besitzen alle Moleküle die Gruppen $—CH_2CO_2H$, ist die Chlorzahl niedriger, so deutet das darauf hin, daß daneben noch Säuren mit den Gruppen $>CHCO_2H$ und vielleicht $\equiv CCO_2H$ vorliegen. Es zeigte sich nun bei den rumänischen wie bei allen anderen Naphtensäuren, daß die Chloraufnahme sehr nahe der für die Gruppe $—CH_2CO_2H$ berechneten entspricht, das Carboxyl also nicht direkt an den Ring gebunden ist, wie man früher in Anlehnung an die Isolierung der Methylcyclopentancarbonsäure durch Markownikoff [8]) glaubte.

Eingehendere Kenntnis über die Konstitution der Naphtensäuren erhielt v. Braun durch ihren Abbau. Denn mit den üblichen physikalischen Trennungsmethoden allein, also der vielmaligen frak-

[7]) A. 453, 113 (1927).
[8]) A. 307, 367 (1899).

tionierten Destillation der Säuren, Ester oder Amine[9]), und der fraktionierten Kristallisation der leider wenig geeigneten Amide ist, wie sich immer wieder bestätigte, bestenfalls eine Abtrennung der niederen und höheren Homologen möglich, aber nicht eine Trennung der vielen Isomeren. Die chemische Umwandlung der Naphtensäuren in ihre nächsten Derivate wie Ester, Amide, Nitrile usw. war zwar früher schon häufig vorgenommen worden. Aber abgesehen von den erwähnten erfolglosen Dehydrierungsversuchen von Zelinsky und den Arbeiten von Markownikoff geschah sie ohne einen führenden, der Konstitutionsaufklärung dienenden Gedankengang.

Bei der Methode des Laktonabbaues der Naphtensäuren geht man von den leicht erhältlichen α-gebromten Naphtensäuren aus, verwandelt sie in die α, β-ungesättigten Säuren, die in die β, γ-ungesättigten umlagert werden. Diese werden in die γ-Laktone übergeführt und dann oxydiert. Da γ-Laktone $\mathrm{RCH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2\,CO}$ (O) bei der Oxydation leicht Bernsteinsäure liefern, war mit dem Erfassen der Bernsteinsäure die Anwesenheit von Molekülen $\mathrm{RCH_2CH_2{\cdot}CH_2CO_2H}$ im Ausgangsmaterial erwiesen. Bei der rumänischen C_{10}-Säure gelangt auf diese Weise der Nachweis von Molekülen $\mathrm{C_6H_{13}{\cdot}CH_2CH_2\ CH_2CO_2H}$ im Isomerengemisch $C_{10}H_{18}O_2$. Der allgemeinen Anwendung der Laktonmethode steht aber die Erscheinung im Wege, daß in den höheren Reihen die Ester α-gebromter Säuren mit basischen Mitteln nicht glatt Bromwasserstoff herausspalten, sondern eigentümlicherweise die gesättigten bromfreien Verbindungen bilden.

Allgemein anwendbar ist die in allen Einzelstufen zu großer Vollkommenheit entwickelte Methode, die Naphtensäuren zu den um 1 oder 2 Kohlenstoffatome niederen Säuren und Ketonen abzubauen.

Der „einfache" Abbau zu den um 1 C-Atom niederen Ketonen und Säuren kann auf 2 Wegen erfolgen. Entweder führt man die Säure über den Aethylester in den Alkohol über und verwandelt diesen über das Bromid mit Trimethylamin in das quartäre Bromid. Die quartäre Base wird nach Hofmann[10]) gespalten, das Olefin durch Ozonisation und Nach-Oxydation in ein leicht trennbares Säure-Ketongemisch übergeführt:

[9]) bei denen sich das Siedeintervall sehr vergrößert; vgl. A. 490, 105 (1931).
[10]) Durch Zusatz von Alkali wird die Ausbeute verbessert. A. 490, 110 (1931).

$$\begin{array}{ccccc} R'CH_2CO_2H & & R'CH_2CO_2C_2H_5 & & R'CH_2CH_2OH \\ R''{>}CH\,CO_2H & \longrightarrow & R''{>}CH\,CO_2C_2H_5 & \longrightarrow & R''{>}CHCH_2OH \longrightarrow \\ R'CH_2CH_2Br & & R'CH_2CH_2N(CH_3)_3Br & & \\ R''{>}CHCH_2Br & \longrightarrow & R''{>}CHCH_2N(CH_3)_3Br & \longrightarrow & \\ R'CH_2CH_2N(CH_3)_3OH & & R'CH{=}CH_2 & & R'CO_2H \rightarrow R'CHO \\ R''{>}CHCH_2N(CH_3)_3OH & \longrightarrow & R''{>}C{=}CH_2 & \longrightarrow & R''{>}CO \end{array}$$

Ein zweiter Weg zu den um 1 C-Atom niederen Säuren und Ketonen besteht darin, daß man die oben erwähnten Naphtenamine durch Bromphosphor-Spaltung ihrer Benzoylverbindungen in die Bromide überführt, und die entsprechenden Alkohole zu Carbonsäuren einerseits und Ketonen anderseits oxydiert.

$$\begin{array}{ccccc} R'CH_2CO_2H & & R'CH_2NH_2 & & R'CH_2Br \\ R''{>}CHCO_2H & \longrightarrow & R''{>}CHNH_2 & \longrightarrow & R''{>}CHCO \longrightarrow \\ & & R'CH_2OH & & R'CO_2H \\ & & R''{>}CHOH & \longrightarrow & R''{>}CO \end{array}$$

Bei dem „doppelten" Abbau zu den um 2 C-Atome niederen Säuren und Ketonen werden die Naphtenamine in die quartären Basen [11]) verwandelt, aus denen man durch Hofmannsche Spaltung die Olefine, und daraus durch Ozonisation Säuren und Ketone gewinnt. Also auch hier eine chemische Trennung des Isomerengemisches in zwei Teile.

$$\begin{array}{ccccc} R'CH_2CH_2CO_2H & & R'CH_2CH_2NH_2 & & R'CH_2\ \ CH_2N(CH_3)_3OH \\ R''{>}CHCH_2CO_2H & \longrightarrow & R''{>}CHCH_2NH_2 & \longrightarrow & R''{>}CHCH_2N(CN_3)_3OH \\ R'CH{=}CH_2 & & R'CHO & & R'CO_2H \\ R''{>}C{=}CH_2 & \longrightarrow & R''{>}CO & \longrightarrow & \end{array}$$

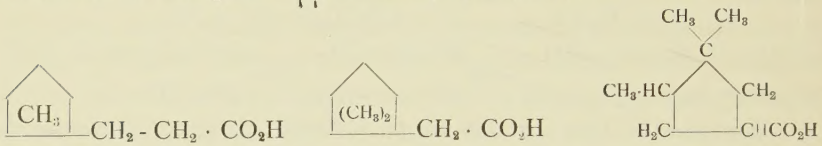
Anwendung der Abbaumethoden auf rumänische Naphtensäuren.

In der Fraktion 118—127°/12 mm wurden durch doppelten Abbau als Bestandteile des Gemisches von C_7 und C_8-Säuren ermittelt: $(C_2H_5)_2CHCH_2CO_2H$ oder $C_3H_7CH(CH_3)CH_2CO_2H$; $C_4H_9CH_2CH_2CO_2H$; $= C_7H_{14}O_2$, offen. $C_5H_{10}{>}CHCH_2CO_2H$ u. $C_5H_9CH_2CH_2CO_2H$; $= C_8H_{14}O_2$, monocyclisch.

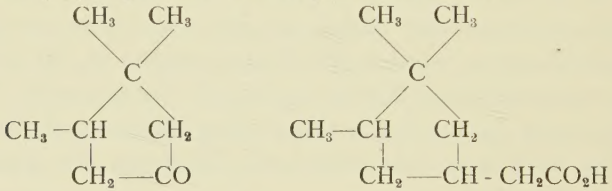
Die Fraktion 139—141°/12 mm mit der Zusammensetzung $C_9H_{16}O_2$ enthält zufolge des doppelten und einfachen Abbaues der Haupt-

[11]) Mit Dimethylsulfat und Alkali und Verseifung der quartären Methylsulfonate.

sache nach Moleküle $C_6H_{11}CH_2CH_2CO_2H$ (vermutlich β-Methylcyclopentylpropionsäure), in untergeordnetem Maße Moleküle $C_6H_{12}>CHCH_2CO_2H$ (vermutlich Dimethylcyclopentylessigsäure) und in sehr kleiner Menge die $\beta\beta$-Trimethylcyclopentylcarbonsäure [12]).



Die Fraktion 148—155°/12 mm von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$ besteht zufolge des doppelten und einfachen Abbaues größtenteils aus Isomeren $C_7H_{13}CH_2CH_2CO_2H$ und zwar vorwiegend [13]) aus Molekülen $C_6H_{11}CH_2CH_2CH_2CO_2H$ gegenüber Molekülen $C_6H_{12}>CHCH_2CO_2H$, in erheblichem Maße aber auch aus Isomeren $C_7H_{14}>CHCH_2CO_2H$, welch letztere größtenteils die $\beta\beta'$-Trimethylcyclopentylessigsäure darstellen, die durch die Auffindung des $\beta\beta'$-Trimethylcyclopentanons nachgewiesen wurde:



Der doppelte Abbau der $C_{12}H_{22}O_2$-Säure Kp. 163—172°/12 mm zeigte, daß sie vorwiegend Moleküle $C_9H_{17}CH_2CH_2CO_2H$ und untergeordnet Moleküle $C_9H_{18}>CHCH_2CO_2H$ enthält; ein einheitliches Keton $C_{10}H_{18}O$ (Kp. 201—204° und Semicarbazon-Fp. 163°) wurde isoliert.

Aus der bicyclischen $C_{13}H_{22}O_2$-Säure vom Kp. 179—194°/12 mm ließ sich beim doppelten Abbau ein bicyclisches Keton $C_{11}H_{18}O$ vom Kp. 230—238° und Semicarbazon-Fp. 169° isolieren. Nachgewiesen ist also hier die Säure $C_{10}H_{18}CHCH_2CO_2H$.

Die Fraktion 183—200°/12 mm von der Zusammensetzung $C_{14}H_{24}O_2$ besteht zufolge des doppelten Abbaues aus etwa gleichen Teilen $C_{11}H_{19}CH_2\,CH_2CO_2H$ und $C_{11}H_{20}>CHCH_2CO_2H$.

---

[12]) Zur Konstitution des Trimethylcyclopentanons vergl. B. 66, 1499 (1933).
[13]) s. o. Laktonabbau.

Die Fraktion 200—220°/12 mm von der Zusammensetzung $C_{16}H_{28}O_2$ enthält zu etwa 60% Moleküle der Formel $C_{13}H_{23}CH_2$-CH_2CO_2H, darunter hauptsächlich $C_{12}H_{21}CH_2CH_2CH_2CO_2H$, aber auch erheblich $C_{12}H_{22}{>}CHCH_2CH_2CO_2H$; der Rest der C_{16}-Säure besteht aus Molekülen der Formel $C_{13}H_{24}{>}CHCH_2CO_2H$; eine einheitliches Keton $C_{14}H_{24}O$ vom Semicarbazonschmelzpunkt 122° wurde isoliert.

Aus der $C_{18}H_{32}O_2$-Säure vom Kp. 220—240°/12 mm wurde beim doppelten Abbau ein einheitliches Keton $C_{16}H_{28}O$ vom Semicarbazonschmelzpunkt 130° isoliert; die $C_{18}H_{32}O_2$-Säure enthält in weit überwiegender Menge Moleküle $C_{15}H_{27}CH_2CH_2CO_2H$ und in geringerer Menge Moleküle $C_{15}H_{28}{>}CHCH_2CO_2H$.

Die von mir mit rumänischen Naphtensäuren ausgeführten Untersuchungen hatten zur Aufgabe: 1. Zusammensetzung der niedrigsten Vorläufe der Säuredestillation; 2. Anwendung der Imidchloridmethode auf Methylamide; 3. Isomerentrennung der Naphtensäuren mittels der Barbitursäuren und Ureide; 4. Darstellung der 5,5 Naphtenylbrompropenylbarbitursäuren; 5. Synthese der Trimethylcyclopentylessigsäure.

Die Vorläufe der Säuredestillation.

Bei allen Naphtensäuren beliebiger Herkunft liegt im allgemeinen der Anfangspunkt der Destillation etwa bei 120°/12 mm; die unterste Fraktion besteht aus monocyclischen C_8-Säuren, zuweilen mit offenen C_7- und C_8-Säuren vermischt. Da diese Versuche mit kleineren Mengen ausgeführt und die untersten Fraktionen immer nur sehr gering (etwa 0,3—1,7%) waren, schien es mir möglich, daß sich in den Naphtensäuren noch niedrigere Fraktionen mit 6 Kohlenstoffatomen befinden, die sich wegen ihrer äußerst geringen Menge bisher der Erfassung entzogen haben, und die sich bei Aufarbeitung größerer Mengen Ausgangssäure fassen lassen würden.

Zu diesem Zweck habe ich 9,0 kg Naphtensäuren aufgearbeitet, aus denen nach Abtrennung von 11% Kohlenwasserstoffen und Phenolen nach wiederholter fraktionierter Destillation folgende Fraktionen erhalten wurden:

12 mm	1. 75—100°	0,1%	der Rohsäure
	2. 100—120°	0,1%	„ „
	3. 120—147°	21,6%	„ „
	4. 148—160°	20,7%	„ „
	5. 161—189°	27,8%	„ „
	6. 190—211°	10,6%	„ „
	7. 211—240° u. —240°/0,1mm	1,7%	„ „
	8. Rückstand	0,5%	„ „

Die Analysen der beiden Fraktionen 1 und 2 wiesen beim Vergleich mit offener C_6-Säure und offener C_7-Säure auf starke Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen und Phenolen hin, welch letztere — ca. 2—3% — durch Veresterung entfernt wurden. Bei der Verseifung der Ester wurden aus Fraktion 1 in überwiegender Menge Kohlenwasserstoffe erhalten; die Säure bestand aus etwas verunreinigter Hexylsäure. Umgekehrt erhielt ich aus Fraktion 2 zum kleineren Teil Kohlenwasserstoffe; bei der Säure handelte es sich im Wesentlichen um durch etwas Hexylsäure verunreinigte Heptylsäure; zur weiteren Untersuchung reichten die geringen Mengen nicht aus. Daß die niederen Säurefraktionen 1 und 2 nicht etwa bei der (zur Reinigung angewandten) Permanganat-Oxydation aus geringen Mengen ungesättigter Bestandteile entstanden sind, zeigte die Destillation von 4,0 kg ungereinigter Rohsäure. Es befinden sich also in den rumänischen Naphensäuren in sehr geringer Menge offene C_6- und offene C_7-Säuren, die sich aber erst bei Aufarbeitung großer Mengen fassen lassen.

Die α-gechlorten Naphtensäuremethylamide.

Bei der Anwendung der Imidchloridmethode auf die Naphtensäureäthylamide hatte sich allgemein gezeigt, daß die einmalige Einwirkung von Phosphorpentachlorid nicht gleich zur Aufnahme des gesamten aufnahmefähigen Chlors führt. Es ist dazu vielmehr eine zwei-, zuweilen auch dreimalige Wiederholung der Operation erforderlich. Das gleiche stellte ich bei der Ermittelung der Chlorzahl der Fraktion 148—160°/12mm von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$ fest, wo die erste Einwirkung zur Chlorzahl 164, die

zweite zur Chlorzahl 176 und die dritte zur Chlorzahl 178 führte. Die vierte Einwirkung von Phosphorpentachlorid (Chlorzahl 180) zeigte die vollständige Aufnahme des gesamten aufnahmefähigen Chlors an. Es erschien mir nicht ausgeschlossen, daß der Ersatz des Aethyls der Amidgruppe durch den Methylrest vielleicht eine leichtere Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome durch Chlor zur Folge haben und somit die Ermittelung der Chlorzahl erleichtern würde. Leider zeigten die Versuche, daß dies nicht der Fall war. Die erste Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Methylamid führte zur Chlorzahl 156, die zweite zur Chlorzahl 176 und die dritte zur Chlorzahl 180. Die vierte Einwirkung von Phosphorpentachlorid (Chlorzahl 179) zeigte die vollständige Aufnahme des gesamten aufnahmefähigen Chlors an. Daß bei diesen beiden Versuchsreihen übereinstimmend eine Chlorzahl 180 gefunden wurde in Abweichung von früheren Versuchen, wo die Chlorzahl 200 bei der rumänischen C_{10}-Säure gefunden wurde, möchte ich auf geringe Unterschiede in der Materialbeschaffenheit zurückführen. Jedenfalls zeigt die Chlorzahl 180, daß mindestens 80 bis zu 90% der Moleküle die Konstitution $C_8H_{15}CH_2CO_2H$ besitzen. Der Rest besteht in entsprechendem und sich wahrscheinlich ergänzendem Maße aus Molekülen $C_8H_{16}{>}CHCO_2H$ und $C_8H_{17}{>}CCO_2H$.

Nach Abschluß dieser Chlorierungsversuche erhob sich die Frage, ob die α-gechlorten Metylamide nach ihrer Verseifung zu den entsprechenden α-gechlorten Säuren nicht als Ausgangspunkt einer neuen Abbaurichtung dienen könnten. Einmal kam hier die Oxydation der zweimal α-gechlorten Säuren zu den um 1 C-Atom niederen Säuren in Betracht, z. B.:

$$C_8H_{15}CU_2CO_2H \longrightarrow C_8H_{15}CO_2H.$$

Zum anderen könnte man an den Abbau dieser Stoffe mit Stickstoffwasserstoffsäure denken, der dann über das voraussichtlich sehr unbeständige und in der Reaktionsflüssigkeit (konz. Schwefelsäure) zerfallsbereite C_9-Amidchlorid zur C_9-Säure führen würde, die dann noch in derselben Operation zum C_8-Amin abgebaut würde:

$C_8H_{15}CU_2CO_2H \longrightarrow C_8H_{15}CU_2NH_2 \longrightarrow C_8H_{15}CO_2H \longrightarrow C_8H_{15}NH_2$.

Leider führte die Verseifung des Methylamids mit der bei Modellversuchen[14]) als geeignetstem Mittel erprobten Benzolsulfonsäure

[14]) A. 490, 122 (1931).

neben der Bildung der α-gechlorten Säure zu erheblichem Austritt von Chlorwasserstoff.

Trennung und Abbau der Naphtenylbarbitursäuren und Naphtensäureureide.

Ein tieferes Eindringen in die chemische Konstitution von Naturstoffen, die in Form von Gemischen vorkommen, wird letztlich immer zunächst davon abhängen, wie weit die Reindarstellung von möglichst vielen einzelnen Bestandteilen gelingt. So sind auch bei den Naphtensäuren vielfache und große Anstrengungen gemacht worden, auf physikalischem Wege reine Isomere herauszuarbeiten, leider, wie schon oben erwähnt, ohne jeden Erfolg. Auch die chemische Trennung der Naphtensäuren durch Abbau zu Säuren und Ketonen wird, allein angewandt, immer nur zu Teilerfolgen in der Konstitutionsaufklärung führen. So wertvoll die erstmalige Erfassung von einzelnen Abbauprodukten durch die schönen Methoden von J. v. Braun auch ist, so wenig ist auf diesem Wege ein durchschlagender Erfolg zu erwarten. Dies wird nicht zuletzt durch die enormen Schwierigkeiten verursacht, die beim Abbau größerer Mengen Säuren, etwa 1 kg, entstehen und die ein Ueberschreiten dieser Größenordnung im Laboratorium unmöglich machen. Und doch wäre dies sehr notwendig, da die ganz reinen Ketone leider nur in einer zur weiteren Aufklärung unzureichenden Menge gefaßt werden können. Aus diesen Gründen muß vor dem Abbau eine möglichst starke Reinigung der Naphtensäuren stattfinden, sodaß nur einigermaßen einheitliche Säuren zum Abbau gelangen. Diese Reinigung ist nur durch Verbindung mehrerer Methoden, also der fraktionierten Destillation mit der fraktionierten Kristallisation, und vielleicht noch mit einer physikalisch-chemischen Trennungsmethode z. B. der fraktionierten Hydrolyse geeigneter Derivate zu erreichen. Die verschiedenen Trennungsmethoden sind in zweckentsprechender Reihenfolge anzusetzen, unter Berücksichtigung ihrer mengenmäßigen Durchführbarkeit und ihrer Trennungsmöglichkeiten: am Anfang die fraktionierte Destillation für die Trennung der Homologen; dann die fraktionierte Kristallisation für die Trennung der Isomerengruppen, die dann weiter zu reinigen sind, bis durch ein derartiges Wechselverfahren einigermaßen einheitliche, abbaureife Säuren erhalten sind.

Was nun die einzelnen Etappen einer solchen Reinigung betrifft, so sind die Methoden der fraktionierten Destillation durch die Arbeiten von Young[15]) zu hoher Vollkommenheit gebracht worden. Auch der Zusammenhang zwischen Konstitution und Siedepunkt, wie er sich in den zahlreichen empirischen Siedepunktregeln zeigt und von denen ich hier nur auf die Regel von Wallach[16]) über alkylierte alicyclische Ketone verweise, ist theoretischer Betrachtung zugänglich[17]). Da die fraktionierte Kristallisation organischer Stoffe theoretisch und praktisch in letzter Zeit kaum behandelt worden ist, entschloß ich mich, die Trennung durch fraktionierte Kristallisation als wichtigen und unerläßlichen Teilabschnitt der Vorarbeiten der Konstitutionsaufklärung der Naphtensäuren auszubauen und in seiner Wirkung zu verfolgen.

Ein festes Derivat kann verwendet werden: 1. Zur Reinigung, 2. zur Erkennung der Reinheit und 3. zur Charakterisierung. Diese 3 Möglichkeiten schließen zwar einander nicht aus, sind aber sehr oft nicht zugleich nebeneinander vorhanden. Die Verwendung zur Reinigung erfordert günstige Löslichkeitseigenschaften und möglichst große Löslichkeitsunterschiede gegenüber den Verunreinigungen. Die Verwendung für die Erkennung der Reinheit setzt voraus, daß durch die anwesenden Isomeren der Schmelzpunkt möglichst stark erniedrigt und die Löslichkeit möglichst stark erhöht werden. Zur Verwendung zur Charakterisierung ist wichtig, daß die Schmelzpunkte der Isomeren weit auseinander liegen und bei der Mischprobe ausnahmslos deprimiert werden. Ueber die sicherlich in irgend einer Form bestehenden Zusammenhänge dieser Eigenschaften miteinander und ihre Abhängigkeit von der Konstitution ist leider, abgesehen von einigen Einzeltatsachen, wie z. B. der Schmelzpunktsregel isomorph kristallisierender Stoffe noch so gut wie nichts bekannt. Offensichtlich muß ein zur Erkenntnis der Reinheit geeignetes Derivat, wie die Naphtenamide, zur Reinigung ungeeignet sein, wenn es in starkem Maße verunreinigt ist; dagegen können die Amide wohl zur letzten Reinigung verwendet werden.

---

[15]) Young-Prahl, Theorie und Praxis der Destillation (1931).

[16]) Wallach A. 397, 181. (1913).

[17]) Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie II, 130 (1932).

Auf der Suche nach einem zur Reinigung verwendungsfähigen Derivat, griff ich zunächst zu den 5-Naphtenylbarbitursäuren, die analog den zahlreichen 5-Alkylbarbitursäuren aus den Naphtensäuren über deren Ester, Alkohole, Bromide und Naphtenylmalonester darzustellen waren. Nachdem mir einige orientierende Vorversuche gezeigt hatten, daß die Naphtenylbarbitursäuren einigermaßen glatt darstellbar sind und sich zur Kristallisation gut eignen, versuchte ich die Reinigung der $C_{10}H_{18}O_2$-Säure über die Naphtenylbarbitursäuren in größerem Maßstabe; die gereinigte Naphtenylbarbitursäure wurde wieder zu der Ausgangssäure abgebaut und an dieser die Wirkung der Reinigung festgestellt.

Der Aethylester der $C_{10}H_{18}O_2$-Säure ließ sich durch Reduktion mit Natrium und Aethanol nur mit 60% Ausbeute in den C_{10}-Alkohol überführen; Versuche, den Aethylester bequemer katalytisch mit Wasserstoff[18]) bei 270°/270 at zum Alkohol zu reduzieren, verlief unbefriedigend. Aus dem C_{10}-Alkohol wurde das Bromid und daraus der Malonester dargestellt, aus dessen geringen Nachlauf übrigens die Barbitursäure der nächst höheren Homologen erhalten wurde, die trotz viermaliger fraktionierter Destillation mitgeschleppt waren und sich in den Analysen nicht bemerkbar machten. Bei der Weiterverarbeitung der Barbitursäuren zeigte sich, daß aus dem Rohprodukt vom Fp. 186° erst nach 23-maligem Umlösen mit sehr schlechter Ausbeute ein einigermaßen konstant schmelzender Stoff vom Fp. 247° zu erhalten war. Daher mußte für die Hauptmenge an Hand der Daten der Umkristallisation eine geeignete Stelle zum vorzeitigen Abbruch der Reinigung gesucht werden. Diese scheint etwa nach dem 11. Umkristallisieren mit der in 7% des Rohproduktes erhaltenen Fraktion 228° zu einem gewissen Abschluß gekommen zu sein: der Schmelzpunkt erhöht sich an dieser Stelle nur noch relativ wenig, die Ausbeuten sowohl an Kristallisat als auch an Mutterlauge haben ihren Endwert erreicht, die Differenzen zwischen Mutterlauge und Kristallisat verringern sich kaum noch, und endlich nimmt auch die Löslichkeit nur noch sehr langsam ab.

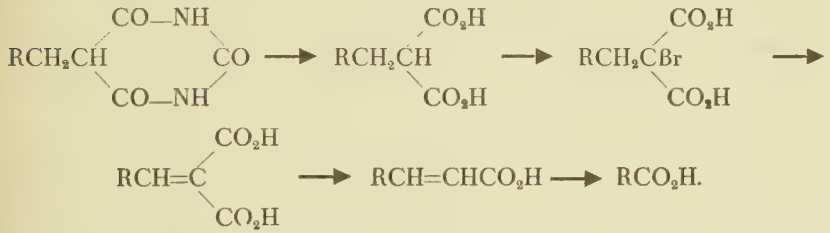
Zum Abbau wurde die Barbitursäure vom Fp. 228° verseift und durch Decarboxylierung der festen Dicarbonsäure die C_{10}-Naphtenyl-

---

[18]) Adkins, Am. 53, 1095 (1931).

essigsäure $C_{12}H_{22}O_2$ (Kp. 165—170°/12 mm) erhalten; ihr Amid schmolz bei 82°, ihr Anilid war ölig. Beim Hofmannschen Abbau des C_{11}-Amins von auffällig scharfem Kp. 104—106°/10 mm wurde das Olefin bei der ersten Spaltung mit 70% Ausbeute vom scharfen Siedepunkt 180—183° erhalten, das bei der Ozonisation und Nachoxydation die $C_{10}H_{18}O_2$-Säure (Dichte 0,9725, Kp. 150—152°/13 mm) lieferte; also gegen die Ausgangssäure Kp. 148—160°/12 mm schon erheblich gereinigt. Leider wurden nur 0,8 g dieser Säure aus 450 g Ausgangssäure erhalten, was, abgesehen von der Ausbeute von 7% bei der Umkristallisation, auf die schlechte Ausbeute von 26 bezw. 18% d. Th. auf dem Wege von der C_{10}-Säure zur Barbitursäure und zurück zur C_{10}-Säure zurückzuführen ist.

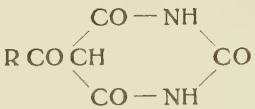
Um aus der gereinigten Barbitursäure die Ausgangssäure in einer zu weiterem Abbau ausreichenden Menge zu erhalten, untersuchte ich die nachfolgend skizzierte Abbaumethode:



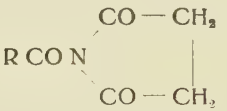
Die Verseifung der Naphtenylbarbitursäure zu der substituierten Malonsäure wie auch deren Bromierung verlaufen glatt. Bei der Verseifung der dickölige C_{10}-Naphtenylmalonsäure entstand auch im wesentlichen die ungesättigte Dicarbonsäure, neben etwas Oxydicarbonsäure. Aber bei der Decarboxylierung wurde nun ein innerhalb weiter Grenzen siedendes Destillat erhalten, das auch keine mit der ungesättigten C_{12}-Säure übereinstimmende Analysen gab.

Es erhebt sich nun die Frage, ob es nicht ein Derivat der Naphtensäuren gibt, das zur Reinigung durch Umkristallisieren ebenso geeignet ist wie die Naphtenylbarbitursäuren, das sich aber außerdem in 1—2 Stufen mit guten Ausbeuten wohlfeil und in großen Mengen bequem auf- und abbauen läßt. In der Annahme, daß die Naphtenylbarbitursäuren nicht ein einmaliger Sonderfall eines zur Reinigung brauchbaren Derivates sind, daß vielmehr diese

Eigenschaften an die Anwesenheit einer bestimmten chemischen Gruppierung, entweder an den Barbitursäurekomplex selbst oder an ein heterocyclisches Ringsystem oder an eine bestimmte Gruppe im Barbitursäurerest gebunden sind, untersuchte ich zunächst den seit längerer Zeit bekannten Typus der gut kristallisierenden Acylbarbitursäuren:



die sich aus dem Säureanhydrid mit Barbitursäure leicht darstellen und durch gelinde Oxydation mit Salpetersäure in die Ausgangsbestandteile spalten lassen. Es gelang aber nicht, aus dem Säureanhydrid der $C_{10}H_{18}O_2$-Säure die C_{10}-Naphtenoylbarbitursäure zu bereiten. Zur Untersuchung der Verbindung des Naphtensäuremoleküles mit einem anderen heterocyclischen Ringe griff ich auf den längst bekannten Typus der ebenfalls gut kristallisierenden Acylsuccinimide



zurück, die sich durch Einwirkung der Säurechloride auf Succinimid darstellen und durch Verseifung spalten lassen; jedoch war das C_{10}-Naphtenoylsuccinimid nicht zum Kristallisieren zu bringen. Schließlich versuchte ich, die Eigenschaften des wegen seiner Leichtlöslichkeit ungeeigneten Naphtenamids durch Substitution in der Amidogruppe und zwar durch Alkyl-, Acyl- oder Phenylreste zu verbessern. Das C_{10}-Naphtensäurediäthylamid erwies sich als ölig, ebenso das C_{10}-Naphtensäure-p-nitranilid, wie ja ausnahmslos alle Anilide der Naphtensäuren ölig sind. Das C_{10}-Naphtensäureacetamid, in schlechter Ausbeute aus dem Säurechlorid mit Acetamid erhalten, ist fest, hat aber ungünstige Löslichkeitseigenschaften. Hervorragend geeignet war aber endlich das bisher übersehene Ureid, das sich über das Säurechlorid in 95% Ausbeute d. Th. darstellen und durch Kochen mit 20%iger Salzsäure leicht und mit guter Ausbeute verseifen läßt. Es ist in Alkohol genügend schwer löslich und schmilzt roh etwa bei 150°. Das Thioureid war zwar auch kristallisiert, aber zu leicht löslich. Es zeichnete sich übrigens durch auffällig bitteren

Geschmack aus. Somit scheinen die Ureide mit der Gruppierung —CONHCONH$_2$ die einzigen leicht zugänglichen und zur Reinigung brauchbaren Derivate der Naphtensäuren zu sein, und die Anwesenheit dieser Gruppierung bedingt wohl auch bei den Naphtenylbarbitursäuren die Schwerlöslichkeit und Kristallisierbarkeit.

Da das Ureid der oben erhaltenen Abbausäure mit dem Ureid aus der $C_{10}H_{18}O_2$-Säure im Mischschmelzpunkt identisch ist und die aus letzterem Ureid durch Verseifung erhaltene Säure gleiche Dichte und Siedepunkt wie die Abbausäure besitzt, verläuft die Reinigung über die Ureide und über die Naphtenylbarbitursäuren höchstwahrscheinlich in gleicher Richtung. Es wird bei der Reinigung die gleiche Isomerengruppe erhalten und die Ergebnisse der im folgenden geschilderten Untersuchung der Fraktion A der Ureide gelten auch für die C_{10}-Naphtenylbarbitursäurefraktion 11 vom Fp. 228°.

Das aus 940 g $C_{10}H_{18}O_2$-Säure erhaltene Ureid schmolz bei 160°, nach 29-maligem Umkristallisieren mit sehr schlechter Ausbeute konstant bei 226°. Beim Umkristallisieren[19]) zeigte sich wiederholt, daß der Schmelzpunkt bei Anwendung e i n e s Lösungsmittels nicht mehr anstieg, wohl aber bei Anwendung eines anderen, und deshalb wurde abwechselnd nach Bedarf Alkohol, Methanol und Aceton benutzt. Wie bei den Naphtenylbarbitursäuren, mußte auch hier die Reinigung vorzeitig abgebrochen werden. Aus denselben Gesichtspunkten erschien als die geeignetste Stelle dafür das nach dem 13. Umkristallisieren mit 7% der Gesamtmenge erhaltene Kristallisat vom Fp. 203°. Die Mutterlaugen wurden in 2 Gruppen zusammengefaßt: a) die Mutterlaugen der 2. bis 6. Umkristallisation aus dem lebhafteren (ersten) Stadium der Reinigung, 42% der Gesamtmenge; b) die Mutterlaugen der 7. bis 13. Umkristallisation aus dem ruhigeren Stadium der Reinigung, 7% der Gesamtmenge.

Somit sind die Isomeren der $C_{10}H_{18}O_2$-Säure in 4 Ureidgruppen aufgeteilt: das 13. Kristallisat Fp. 203° als Fraktion A, 7% der Gesamtmenge; die Mutterlaugen b mit den Schmelzpunkten 179—193 als Fraktion B, 7% der Gesamtmenge; die Mutterlaugen a mit den Schmelzpunkten 137—178° als Fraktion C, 42% der Gesamtmenge; und schließlich die öligen und klebrigen Mutterlaugen der ersten

---

[19]) Das gleiche zeigte sich bei den Semicarbazonen der C_8-Ketone.

Umkristallisation als Fraktion D, 35% der Gesamtmenge, die neben den Resten der Homologen ein wirres Gemisch aller Isomeren darstellen und nicht weiter untersucht wurden. Die vereinigten Fraktionen A, B und C enthalten alle Isomeren, die nach der ersten Umkristallisation noch vorhanden sind, Zwischenstufe I; die vereinigten Fraktionen A und B enthalten alle Isomeren, die nach der 6. Reinigung noch vorhanden sind, Zwischenstufe II; und schließlich enthält die Fraktion A als Endstufe die nach der 13. Reinigung noch vorhandenen Isomeren. Zur Klärung der Frage, wie sich die Reinigung der Ureide vollzogen hat, wurden die 3 Ureidfraktionen A, B und C getrennt zu den Säuren A, B und C verseift und jede von ihnen sowie die Gesamt-$C_{10}H_{18}O_2$-Säure dem doppelten Abbau unterworfen.

Die Säure A siedete recht einheitlich bei 148—152°/15 mm; ihr Amid läßt sich recht gut umkristallisieren und schmilzt — noch nicht ganz konstant — bei 145°. Die Säure B siedete im wesentlichen bei 149—153°/11 mm; ihr Amid schmolz bei 125° und läßt sich ebenfalls recht gut umkristallisieren. Aus der Ureidfraktion C wurde die Säure C vom Siedepunkt 150—160°/12 mm erhalten; ihr Amid schmolz bei 109°. Daneben wurde aus der Ureidfraktion C noch als erheblich schwerer verseifbarer Nebenbestandteil eine $C_{10}H_{18}O_2$-Säure C 1 erhalten, die im wesentlichen bei 158—163°/13 mm siedete und die anscheinend noch mit etwas über die Ureide mitgerissenem Kohlenwasserstoff verunreinigt war; der kleinen Menge wegen (1% der Gesamtsäure) wurde sie nicht abgebaut, ihr Amid schmolz bei 93°.

Bezüglich des Geruches der Säuren A, B und C sei erwähnt, daß er bei den Säuren A und B von jeder üblen naphtensäureartigen Nuance frei war und dem der höheren Fettsäuren glich. Bei der Säure C machte sich eine geringe Nuance des üblichen Naphtensäuregeruches bemerkbar. Ob der typische üble Geruch der Naphtensäure auf Verunreinigungen oder auf bestimmte Isomere zurückzuführen ist, möchte ich nicht entscheiden; vielleicht ist beides der Fall.

Das beim doppelten Abbau der Säure A erhaltene C_9-Amin siedete recht einheitlich bei 78—84°/14 mm, ebenso das C_9-Olefin bei 142—145°, aus dem in 65% Ausbeute d. T. ein C_8-Keton vom Kp. 176—180°, aber kein Aldehyd entstand. Da auch das Semicar-

bazon dieses sicherlich schon recht einheitlichen Ketons nur mit großen Verlusten umzukristallisieren war, und da es gelungen war, die Eigenschaften der ähnlich gebauten Naphtensäureamide durch Substitution eines Wasserstoffs der Amidogruppe durch $COHN_2$ zu verbessern, kondensierte ich das Keton anstelle des Semicarbazids $NH_2NHCONH_2$ mit Amidobiuret $NH_2NHCONHCONH_2$, das aus Harstoff über Biuret und Nitrobiuret nach Thiele[20]) dargestellt wurde. Jedoch zeigte sich, daß die Gruppierung $R>C=NNHCONHCONH_2$, anders als bei den Ureiden und Barbitursäuren $RCONHCONH_2$, keinen Fortschritt bedeutete, daß also die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Löslichkeit bezw. Kristallisierbarkeit doch komplizierter sind, als es die Ureide zunächst erscheinen lassen. Uebrigens bedeutet anscheinend auch Phenylsemicarbazid keinen Fortschritt gegenüber Semicarbazid, und was sich mit anderen Hydrazinderivaten erreichen läßt, erscheint fraglich, sodaß ich vorläufig die Ketone über die Semicarbazone trotz deren Mängel gereinigt habe[21]). Der Schmelzpunkt des Semicarbazons steigt nach 10-maligem Umkristallisieren des Rohproduktes (60% d. Th., Fp. 162°) auf 198° ohne ganz konstant zu werden. Aus der Fraktion vom Fp. 182° wurde ein Keton α vom Kp. 178—182° erhalten, das sich trotz seines noch uneinheitlichen Zustandes mit p-Nitrobenzaldehyd zu einer Di-p-nitrobenzylidenverbindung von unscharfem Fp. 168° kondensieren ließ. Das Keton enthält also die Gruppe $-CH_2COCH_2-$, ist aber nicht mit dem $\beta\beta$-Trimethylcyclopentanon vom Siedepunkt 172—174° und Semicarbazon Fp. 163° identisch. Es stellt vermutlich das β-Aethyl-β'-methylcyclopentanon dar, welches bei 180° siedet, ein Semicarbazon vom Fp. 209° und eine Di-p-nitrobenzylidenverbindung vom Fp. 192° gibt. Aus der Mutterlauge des Semicarbazons α Fp. 162° wurde mit 25% Ausbeute d. Th. ein Semicarbazon β vom Fp. 135° erhalten, das nach 9-maligem Umkristallisieren konstant bei 186° schmolz. Das Semicarbazon dieses Ketons β ist schwerer löslich (Löslichkeit in heißem Methanol = 4%) als das Semicarbazon des Ketons α (Löslichkeit in heißem Methanol = ca. 6—8%). Beide Ketone wurden der geringen Menge wegen nicht näher untersucht.

---

[20]) A. 303, 100 (1898).

[21]) In Essigester etwas schwerer löslich als in Methanol oder Aethanol!

Die beim doppelten Abbau der Säure B erhaltenen Zwischenprodukte zeigten die üblichen unscharfen Siedepunkte. Aus dem Olefin erhielt ich in 72% Ausbeute d. Th. ein C_8-Keton B vom Kp. 175—200° und daneben in 4% Ausbeute d. T. eine C_8-Säure, die bei 125—150°/15 mm siedete, aber wegen ihrer geringen Menge nicht näher untersucht wurde. Aus dem Keton wurde mit 65% Ausbeute d. Th. ein Semicarbazon vom Fp. 156° erhalten; bei der Aufarbeitung der Mutterlauge dieser Fraktion 1 wurde noch eine Fraktion 2 vom Fp. 132° in 10% Ausbeute d. Th. und schließlich eine Fraktion 3 vom Fp. 120° in 7% Ausbeute d. Th. erhalten. Diese drei Semicarbazonfraktionen wurden zusammen mit den entsprechenden Semicarbazonfraktionen des Abbaues der Säure C weiterverarbeitet.

Beim doppelten Abbau der Fraktion C wurde in 55% Ausbeute d. Th. ein C_8-Keton C vom Kp. 175—200°, sowie aus dessen Rückstand bei 215—275° und 100—230°/0,6 mm in 11% Ausbeute hochsiedende neutrale Reaktionsprodukte erhalten; daneben in 14% Ausbeute d. Th. eine etwas verunreinigte monocyclische C_8-Säure vom Kp. 138—142°/20 mm (H.M.) und schließlich in 7% Ausbeute hochsiedende saure Rückstände, die hauptsächlich bei 155—220°/0,5 mm übergingen. Aus dem Keton C wurde als Hauptmenge in 50% Ausbeute d. Th. die Semicarbazonfraktion 1 vom Fp. 144°, aus der Mutterlauge in 10% Ausbeute d. Th. eine Fraktion 2 vom Schmelzpunkt 118° und schließlich mit 6% Ausbeute d. Th. eine Fraktion 3 vom Fp. 105° erhalten. Da die Ketone aus den Säuren B und C ebenso wie ihre Semicarbazone weitgehend übereinstimmten, und C lediglich etwas verunreinigter schien als B, so wurden die aus ihnen erhaltenen Semicarbazonfraktionen 1, 2 und 3 zur Weiterverarbeitung je miteinander vereinigt.

Die Semicarbazonfraktionen 1 ergaben nach 8-maligem Umkristallisieren in 10% Ausbeute d. Th. der gesamten beiden Rohketone ein Semicarbazon γ von konstantem Schmelzpunkt 181°; das reine Keton γ zeigte den Siedepunkt 188—190° corr., die Dichte 0,9111 und Lichtbrechung $n_D^{20} = 1{,}4498$. Es gelang nicht, dieses Keton mit p-Nitrobenzaldehyd zu kondensieren, woraus hervorgeht, daß es anscheinend nicht die Gruppierung $—CH_2COCH_2—$ enthält. Das p-Nitrophenylhydrazon war ölig, ebenso das Oxim; zum Abbau reichte die Menge nicht aus.

Das aus den Semicarbazonfraktionen 2 durch Verseifung erhaltene Keton siedete bei 175—180° und ergab ein Semicarbazon, welches zunächst bei 118°, nach 13-maligem Umkristallisieren allem Anschein nach konstant bei 162—164° schmolz. Dieses Semicarbazon (ca. 1% Ausbeute der beiden Rohketone) gab beim Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des Trimethylcyclopentanons keine Depression und ist also höchstwahrscheinlich mit ihm identisch. Aus den Semicarbazonfraktionen 3 wurde durch Verseifung ein Keton vom Kp. 177—185° erhalten, welches aber seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht wurde.

Beim doppelten Abbau der Gesamt-$C_{10}H_{18}O_2$-Säure wurde aus dem Olefin in 40% Ausbeute d.Th. das C_8-Keton, in 13% Ausbeute d. Th. die monocyclische C_8-Säure vom Kp. 130—175°/20 mm und in 22% Ausbeute hochsiedende Rückstände erhalten. Letztere bestehen zu gleichen Teilen aus sauren und neutralen Bestandteilen und wurden nicht näher untersucht. Das C_8-Keton vom Kp. 170—200° wurde in die Fraktionen 170—185° und 185—200° zerlegt, deren Mengen sich wie 2 : 3 verhielten, und die in ihren Eigenschaften weitgehend übereinstimmten. In Abänderung der früheren Arbeitsweise[22]), wo die Semicarbazone des Hauptlaufs vom Kp. 172—184° und des Nachlaufs vom Kp. 185—195° getrennt umkristallisiert mit 50% bezw. 12% Ausbeute das Semicarbazon des Trimethylcyclopentanons lieferten, habe ich zur weiteren Reinigung beide Semicarbazone vereinigt und nach 12-maligem Umkristallisieren ein konstant schmelzendes Produkt vom Fp. 180° erhalten. Das bei der Verseifung erhaltene Keton (Ausbeute aus dem gesamten Rohketon=5%) hat die gleichen Eigenschaften wie das Keton γ und erwies sich im Mischschmelzpunkt der Semicarbazone mit ihm identisch. Die Mutterlaugen der Umkristallisation, die ja nach den früheren Ergebnissen das Semicarbazon des Trimethylcyclopentanons als Hauptbestandteil enthalten müssen, wurden vereinigt verseift, das Keton fraktioniert, und aus dem Semicarbazon der Hauptfraktion 168—184° das noch etwas unreine Trimethylcyclopentanon (Semicarbazon-Fp. 157°) in 11% Ausbeute des Rohketons erhalten; die Identität zeigte sich am Siedepunkt, der Dichte und im Mischschmelzpunkt.

[22]) A. 490, 132 (1931).

Allgemeine Kenntnis über die Zusammensetzung der Gesamtsäure ergibt der Vergleich des doppelten Abbaues der Gesamtsäure mit der oben beschriebenen Chlorzahl. In den Säuren $C_8H_{16}>CHCO_2H$ kann ja einerseits das α-Kohlenstoffatom ein Glied des Fünfringes sein; dann müssen aus diesen Molekülen beim doppelten Abbau je nach der Verteilung der restlichen vier Kohlenstoffatome entweder $C_9H_{16}O_4$-Dicarbonsäure oder $C_9H_{16}O_3$-Ketocarbonsäuren entstehen. Anderseits kann in den Molekülen $C_8H_{16}>CHCO_2H$ das α-Kohlenstoffatom ein Glied der Seitenkette sein. Dann müssen beim doppelten Abbau Monoketone mit 5—7 C-Atomen oder Monocarbonsäuren mit 6 oder 7 C-Atomen entstehen.

In den Molekülen $C_8H_{17}\equiv CCO_2H$ kann einerseits das α-Kohlenstoffatom ein Glied des Fünfringes sein. Dann würden beim Abbau $C_9H_{16}O_2$-Diketone oder $C_9H_{16}O_3$-Ketocarbonsäuren oder cyclische Monoketone mit 5—8 C-Atomen entstehen. Ist das α-C-Atom ein Glied der Seitenkette, so können nur cyclische Monoketone mit 5—8 Kohlenstoffatomen entstehen.

Da beim doppelten Abbau niemals cyclische Monoketone oder cyclische Monocarbonsäuren mit weniger als 8 C-Atomen beobachtet wurden, so fallen die damit verknüpften Isomeriemöglichkeiten fort. Da ferner bei der Destillation der hochsiedenden sauren Oxydationsprodukte eine Zersetzung auch bei 250° in nennenswertem Umfang nicht eintrat, muß auf die Abwesenheit von Dicarbonsäuren geschlossen werden, wodurch auch die damit verbundenen Isomeriemöglichkeiten fortfallen. Die beim Abbau erhaltenen neutralen Bestandteile sind wahrscheinlich Diketone $C_9H_{16}O_2$, ihre theoretische Ausbeute beträgt (auf Olefin ber.) 8%. Die hochsiedenden sauren Bestandteile sind wahrscheinlich Ketocarbonsäuren $C_9H_{16}O_3$, ihre theoretische Ausbeute beträgt (auf Olefin ber.) ca. 7%. Die Gesamtausbeute bei der Ozonisation beläuft sich auf 68% d.Th., der Verlust also auf 32% d.Th. Da der Verlust bei allen von mir in genau gleicher Weise durchgeführten Ozonisationen etwa der gleiche war,

so ist er darauf zurückzuführen, daß beim Durchgang des Sauerstoffes durch die Lösung des Olefins in Eisessig immer etwa der gleiche Teil des sich durch hohen Dampfdruck auszeichnenden Olefins fortgerissen wurde; der Olefinverlust verteilt sich also gleichmäßig auf alle Isomerengruppen.

Die relativen Anteile der Ozonisationsprodukte berechnen sich zu: C_8-Keton = 59%, C_8-Säure = 20%, C_9-Ketocarbonsäuren = 10%, C_9-Diketon = 11%. Die $C_9H_{16}O_2$-Diketone können nur aus C_{10}-Säuren der Formel $C_8H_{17}C\equiv CCO_2H$, die $C_9H_{16}O_3$-Ketocarbonsäuren können entweder aus C_{10}-Säuremolekülen $C_8H_{17}C\equiv CCO_2H$ oder $C_8H_{16}>CHCO_2H$ entstanden sein. Demnach wären in der Gesamtsäure 21% Moleküle $C_8H_{17}\equiv CCO_2H$ oder 11% Moleküle $C_8H_{17}\equiv CCO_2H$ und 10% Moleküle $C_8H_{16}>CHCO_2H$ anzunehmen, neben 79% Molekülen $C_8H_{15}CH_2CO_2H$, was zu einer Chlorzahl von 160 oder 170 führen würde. Die experimentell gefundene Chlorzahl beträgt 180. Die Diskrepanz erklärt sich so, daß in der C_{10}-Säure über 80% und zwar etwa 85% Moleküle der Konstitution $C_8H_{15}CH_2CO_2H$ vorliegen und daß die bei der Ozonisation zunächst gebildeten Ketone und Aldehyde zu geringem Teil die Aldolkondensation erleiden. Es bleiben also ca. 80% C_8-Keton + C_8-Säure nach der vollständigen Aufarbeitung zurück, andererseits sind in den als „Diketonen" angenommenen neutralen und in den als „Ketocarbonsäuren" angenommenen sauren Rückständen zu geringem Teil Aldolkondensationsprodukte vorhanden. Unter diesen Voraussetzungen bestände also die C_{10}-Säure aus ca. 85% $C_8H_{15}CH_2CO_2O$, ca. 7% $C_8H_{16}>CHCO_2$ und ca. 8% $C_8H_{17}\equiv CCO_2H$, was zu einer Chlorzahl von 177 in guter Uebereinstimmung mit dem gefundenen Wert 180 führen würde. Die Anwesenheit von gewissen Mengen von tertiären Säuren ist infolge der bei der Ozonisation des Olefins erhaltenen neutralen Rückstände kaum zu bezweifeln. Letztere nur als Aldolkondensationsprodukte aufzufassen, ist schlecht angängig, da bei dem Abbau der Ureidfraktion B trotz Anwesenheit erheblicher Mengen von C_8-Aldehyden keine nennenswerten Mengen der neutralen Rückstände erhalten wurden.

Diese als wahrscheinlich angenommene Zusammensetzung ist gewiß mit einigen Unsicherheiten belastet, da die neutralen und sauren Rückstände nicht mehr untersucht wurden, und die Möglichkeit und der Verlauf der Aldolkondensation der Aldehyde und Ketone unsicher sind. Da aber im Zusammenhang meiner Arbeit nicht die endgültige Zusammensetzung der C_{10}-Säure im Vordergrund steht, sondern vielmehr die Aenderung dieser Zusammensetzung durch die Ureidreinigung, sei als Arbeitshypothese die C_{10}-Säure als ein Gemisch von 8% tertiären Säuren, 7% sekundären Säuren und 85% primären Säuren betrachtet, welch letztere nach dem Verhältnis C_8-Keton zu C_8-Säure zu ¾ aus Molekülen $C_7H_{14}>CHCH_2CO_2H$ und zu ¼ aus Molekülen $C_7H_{13}CH_2CH_2CO_2H$ bestehen.

Die Zusammensetzung der Ureidfraktionen A, B und C ergibt sich in analoger Weise aus den Ozonisationsergebnissen. In der Säure C sind vorhanden: 70% Moleküle $C_7H_{14}>CHCH_2CO_2H$, 18% Moleküle $C_7H_{13}CH_2CH_2CO_2H$, 8% Moleküle $C_8H_{17}-CCO_2H$ und 4% Moleküle $C_8H_{16}>CHCO_2H$, also 88% primäre, 4% sekundäre und 8% tertiäre Säuren.

Die Säure B besteht zu 94% aus Molekülen $C_7H_{14}>CHCH_2CO_2H$ und zu 6% aus Molekülen $C_7H_{13}CH_2CH_2CO_2H$, also nur aus primären Säuren. In der Säure A liegen nur primäre Säuren $C_7H_{14}>CHCH_2CO_2H$ vor. Diese Werte seien zusammen mit den daraus berechenbaren Prozenten für die Zwischenstufen A+B+C (I) und A+B (II) sowie ferner mit den Ausbeuten, Siedepunkten und Ureidschmelzpunkten der Säuren in nachfolgender Tabelle zusammengestellt; diejenigen primären Säuren, die beim Abbau Keton bezw. Aldehyd geben, sind der Einfachheit halber als „Ketonsäuren“ bezw. „Aldehydsäuren“ bezeichnet.

Säure	Primäre Säuren „Ketonsäure" $C_7H_{14}>CHCH_2-CO_2H$	Primäre Säuren „Aldehydsäure" $C_7H_{13}CH_2CH_2-CO_2H$	Sek. Säuren $C_8H_{16}>CH-CO_2H$	Tert. Säuren $C_8H_{17}\rightarrow C-CO_2H$.
Gesamtsäure 148—160°/12 mm Ureid Fp. 146°	64%	21%	7%	8%
Zwischenstufe I=56% 1. Umkristallisation Ureid Fp. 168°	77%	14%	3%	6%
Zwischenstufe II=14% 6. Umkristallisation Ureid Fp. 191°	97%	3%	0%	0%
Endstufe A=7% 13. Umkristallisation Ureid Fp. 203° Kp. 148—152°/12 mm	100%	0%	0%	0%
Säure C=40% Kp. 150—160°/11 mm Mutterlaugen Fp. 137—178° der Zwischenstufe II.	70%	18%	4%	8%
Säure B=7% Kp. 149—153°/11 mm Mutterlaugen Fp. 179—193° der Endstufe.	94%	6%	0%	0%

Durch einmalige Ureidreinigung, bei der nebenbei die Homologen herausgeschafft werden, sind die Anteile der tertiären Säuren um ¼ auf 6%, der sekundären Säuren um $^4/_7$ auf 3% und der primären „Aldehydsäuren" um $^1/_3$ auf 14% gefallen. Der Anteil der primären „Ketonsäuren" nimmt um $^1/_5$ auf 77% zu. Bei weiterer 5-maliger Reinigung fallen die tertiären und sekundären Säuren ganz heraus, der Anteil der primären „Aldehydsäuren" nimmt um $^4/_5$ ab und beträgt nur noch 3%, wohingegen der Anteil der primären „Ketonsäuren" um ¼ auf 97% zugenommen hat. Durch weitere 7-malige

Reinigung sind auch die primären „Aldehydsäuren“ beseitigt und die Endstufe besteht nur noch aus „Ketonsäuren“. Ueber die durchschnittliche Löslichkeit der einzelnen Isomerengruppen läßt sich danach sagen, daß die primären „Ketonsäuren“ die am schwersten löslichen Bestandteile sind; leichter löslich sind die tertiären Säuren, noch etwas leichter löslich sind die primären „Aldehydsäuren“, welche beide unter sich kaum verschieden löslich sind; und erheblich leichter löslich die sekundären Säuren. Trotz der oben angeführten Einschränkungen ist also weder qualitativ noch quantitativ der Verlauf der Ureidreinigung bei der Trennung der verschiedenen Isomerengruppen der rumänischen C_{10}-Säure zu verkennen, und es wird auch möglich sein, durch anschließende andere Reinigungsmethoden eine weitergehende Isolierung der Isomeren zu erzielen. An dieser Stelle sei erwähnt, daß Tschitschibabin[23]) bei den Cadmiumsalzen offener und monocyclischer Säuren mit 6—8 Kohlenstoffatomen auch gewisse Abhängigkeiten der Löslichkeiten vom primären, sekundären und tertiären Charakter der Säuren feststellte. Wie sich die Ureidreinigung bei anderen Fraktionen gestaltet, die andere monocyclische oder bicyclische oder, was besonders interessant wäre, Gemische von diesen Säuren darstellen, dafür läßt sich ein gewisser Hinweis aus Ureidversuchen mit einer aus der C_{10}-Säure synthetisierten C_{12}-Säure entnehmen.

Aus dem oben erwähnten C_{10}-Naphtenylmalonester wurde durch Verseifung und Decarboxylierung die C_{10}-Naphtenysessigsäure $C_{12}H_{22}O_2$ dargestellt, und aus dieser das Ureid, welches roh bei 148°, nach 16-maligem Umkristallisieren bei 178° schmolz. Beim Vergleich mit der Umkristallisation der C_{10}-Ureide zeigen sich gewisse Unterschiede in der Löslichkeit und im Tempo der Reinigung; andersets scheint nach etwa 15-maligem Umkristallisieren auch bei dem C_{12}-Ureid ein bestimmter Abschluß der Reinigung vorzuliegen. Die Frage, ob die bis zur 15. Umkristallisation durchgeführte Reinigung in Richtung und Stärke die gleiche wie bei den C_{10}-Ureiden ist, wurde durch folgenden Versuch beantwortet:

Die aus der Fraktion 11, also nach 11-maliger Barbitursäurereinigung erhaltene C_{10}-Naphtenylessigsäure Kp. 165—170°/12 mm erwies sich ja beim Abbau als identisch mit der durch 13 Mal um-

[23]) C 1932 II, 952.

kristallisieren der C_{10}-Ureide erhaltenen C_{10}-Säure. Das C_{12}-Ureid aus dieser C_{10}-Essigsäure schmilzt roh bei 176°, nach zweimaligem Umkristallisieren, welches ganz wie bei der 14. und 15. Umkristallisation des obigen durch Malonestersynthese gewonnenen C_{12}-Ureids verläuft, bei 179°, und dieses Produkt gibt im Mischschmelzpunkt mit der vorher erwähnten Endfraktion vom Fp. 178° des C_{12}-Ureids keine Depression, ist also höchstwahrscheinlich mit ihm identisch. Es zeigt sich also, daß die Ureidreinigung bei diesen $C_{12}H_{22}O_2$ - Säuren, also den in der Seitenkette um 2 CH_2-Gruppen höheren Homologen der C_{10}-Säuren, in der gleichen Weise wie bei letzteren erfolgt, was dadurch an Interesse gewinnt, daß durch die letzten Versuche von J. v. Braun gezeigt worden ist, daß die Homologie in der Seitenkette bei den Naphtensäuren zumindestens sehr verbreitet, wenn nicht vorherrschend ist.

Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß neben der geschilderten Trennung der verschiedenen Isomerengruppen durch die Ureidreinigung gleichzeitig eine Trennung der einzelnen Isomeren innerhalb einer Isomerengruppe erfolgt. Die Art und Weise dieser spezielleren Isomerentrennung konnte in der Gruppe der primären „Ketonsäuren" an Hand der Ergebnisse der Aufarbeitung der C_8-Abbauketone verfolgt werden.

Zur Vereinfachung der Betrachtung seien die den Ketonen α, β und γ entsprechenden C_{10}-Säuren als „Ketonsäuren" α, β und γ bezeichnet, ferner das Trimethylcyclopentanon als Triketon; L bedeute die Löslichkeit des Semicarbazons in siedendem Methanol. Aus der Gesamt-C_{10}-Säure mit 64% „Ketonsäuren" wurde in 11% Ausbaute das Triketon (L = 25%) und in 5% Ausbeute das Keton γ (L=16%) erhalten. In der Zwischenstufe I befinden sich 77% „Ketonsäuren" und in ihrem Keton ca 7% Keton γ und 1 % Triketon. In der Zwischenstufe II berechnen sich 97% „Ketonsäuren" und für den Abbau 6 % Keton γ und geringe Mengen der Ketone α und β. Aus der Säure C mit 7% Ketonsäuren wurden in 10% Ausbeute das Keton γ sowie in ca. 1% Ausbeute das Triketon erhalten. Aus der Säure A mit 100% „Ketonsäuren" wurden in überwiegender Menge das Keton α (L=ca. 6—8%) und in kleinerer Menge das Keton β (L=4%) erhalten; aus der Säure B, also den Mutterlaugen der Säure A, mit 94% „Ketonsäuren" in 12% Aus-

beute das Keton γ. Die in den Rohketonen vorhandenen Anteile der einzelnen Ketone sind wahrscheinlich ca. 100—200% höher als die angegebenen Ausbeuten.

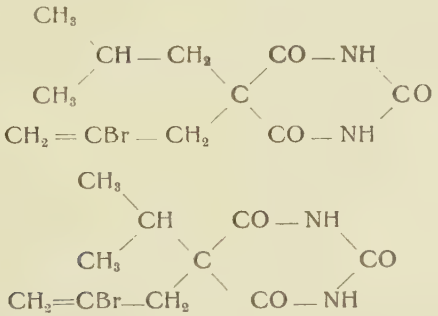
Durch einmalige Ureidreinigung ist also die Trimethylcyclopentylessigsäure zum weitaus größten Teil verloren gegangen, wohingegen sich der Anteil der „Ketonsäure“ γ etwas erhöht hat. Nach weiterer 12-maliger Ureidreinigung sind diese beiden Säuren ganz ausgeschieden, hingegen sind die „Ketonsäuren“ α und β anscheinend erheblich angereichert worden. Das Ureid der Trimethylcyclopentylessigsäure muß also leichter löslich sein, als die Ureide der „Ketonsäuren“ α, β, γ, was sich bezüglich der Ureide α und β bestätigte: die Löslichkeit des Ureids der Trimethylcyclopentylessigsäure in siedendem Alkohol beträgt ca. 4%, erheblich geringer ist nach der Tabelle der Umkristallisation der Ureide die Löslichkeit der Ureide α und β. Das Ureid der „Ketonsäure“ γ muß etwas schwerer löslich sein als das Ureid der Trimethylcyclopentylessigsäure, aber leichter löslich als die Ureide der „Ketonsäuren“ α und β, die etwa gleich löslich sein dürften. In auffälliger Uebereinstimmung damit zeigen sich nun die Löslichkeiten der Semicarbazone: Triketon=25%, Keton γ= 16%, Keton β = 4%, Keton α = 6—8%; also das Verhältnis der Löslichkeiten der 4 Semicarbazone $C_7H_{14}>C=NNHCONH_2$, ist das gleiche wie das Verhältnis der Ureide $C_7H_{14}>CHCH_2CONHCONH_2$, aus denen sie entstanden sind. Der Zusammenhang zwischen der Konstitution und der Löslichkeit ist deutlich zu erkennen.

Die 5,5 Naphtenylbrompropenylbarbitursäuren.

Durch die vielseitigen Erfahrungen auf dem Gebiete der synthetischen Arzneimittel ist es klar geworden, daß von einem gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen pharmakologischer Wirkung eines Stoffes und seiner chemischen Konstitution im Sinne eines naturwissenschaftlichen Gesetzes keine Rede sein kann. Wohl hat sich aber sehr oft bestätigt, daß bestimmte pharmakologische Wirkungen mit der Anwesenheit bestimmter chemischer Gruppierungen verbunden sind. Die Naphtensäuren sind chemisch charakterisiert durch die Anwesenheit des alicyclischen Alkylrestes und der Carboxylgruppe, welch letztere zur Prüfung und Verwertung der Naphtensäuren zu bakteriziden und antiparasitären Zwecken geführt hat. Dagegen sind

im Hinblick auf die Alkylgruppen bisher noch keine Versuche angestellt worden.

Auf dem Gebiete der synthetischen Arzneimittel spielen Alkylreste eine besondere Rolle bei den Schlafmitteln, sowohl vom Typus der Ureide $RCONHCONH_2$ als auch der 5,5 substituierten Barbitursäuren, wo die schlafmachende Wirkung auf die Art der anwesenden Alkylgruppen zurückzuführen ist. Zur Erweiterung der Kenntnisse über die pharmakologische Verwertung der Naphtensäuren wurde die Synthese von derartigen Stoffen durchgeführt, unter Berücksichtigung der letzten Erfahrungen auf diesem Gebiete, das seit etwa 30 Jahren so gründlich bearbeitet worden ist und doch immer wieder neue wertvolle Typen hervorbringt. Einen großen Fortschritt stellen nämlich die vor kurzer Zeit von J. D. Riedel hergestellten 5,5 Alkyl-β brompropenylbarbitursäuren dar, besonders die 5,5 sec. Butyl-β-brompropenylbarbitursäure (Pernocton) und die 5,5 Isopropyl-β-brompropenylbarbitursäure (Noctal):



An Stelle der Isopropylgruppe und der sec. Butylgruppe war in diesem Typus einerseits der ebenfalls verzweigte Methylgruppen und den Cyclopentanring enthaltende Rest der C_{10}-Naphtensäuren und andererseits der bicyclische Rest der C_{14}-Naphtensäuren an die Stelle 5 der Barbitursäuren neben dem β-Brompropenylrest einzuführen.

Durch Einwirkung von Brompropenylbromid auf die bei der Barbitursäurereinigung erhaltenen C_{10}-Naphtenylbarbitursäuren wurden die 5,5 Brompropenyl-C_{10}-Naphtenylbarbitursäuren in guter Ausbeute dargestellt. Aus den Barbitursäurefraktionen vom Fp. 202°, 221° und 176° resultierten die 5,5 C_{10}-Naphtenyl-β brompropenyl-

barbitursäuren a vom Fp. 82°, b) vom Fp. 60° und c vm Fp. 65°. Diese 5,5 C_{10}-Naphtenylbrompropenylbarbitursäuren sind feste weiße Stoffe, die sich durch Schütteln ihrer alkalischen Lösungen mit Tierkohle reinigen lassen. Die pharmakologische Prüfung, die ich Hrn. Dr. Ludwig im Laboratorium von J. D. Riedel verdanke, zeigte, daß die Brompropenylbarbitursäure a stärker wirkt als Veronal, aber schwächer als Noctal. Das Produkt c wirkt schwächer als a; b wurde in einer zur vollständigen Untersuchung nicht ausreichenden Menge erhalten dürfte aber vermutlich in seiner Wirkung a noch übertreffen.

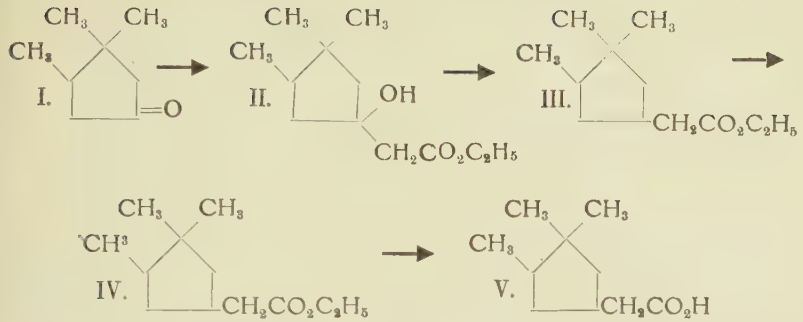
Die aus der C_{14}-Säure vom Kp. 190—211°/12 mm auf dem geschilderten Wege erhaltene C_{14}-Barbitursäure schmolz roh bei 150°, nach 18-maligem Umkristallisieren annähernd konstant bei 242°. Die Umsetzung einer Fraktion vom Fp. 141° mit β-Brompropenylbromid gab ein öliges Produkt, das sich nicht weiter reinigen ließ und auch nicht untersucht wurde. Nach Abschluß dieser Versuche wurde übrigens bekannt, daß die 5-Cyclopentenylbarbitursäuren, z. B. die 5,5 Aethylcyclopentenylbarbitursäure, wirksame Schlafmittel sind [24]).

Von großem Interesse wäre die Darstellung und Prüfung von α-bromierten Naphtensäureureiden, die wahrscheinlich ebenfalls schlafmachende Wirkung haben dürften.

Synthese der Trimethylcyclopentylessigsäure.

Bei den Versuchen der Ureidreinigung hat sich gezeigt, daß es auf diese Weise allein nicht möglich ist, ein einzelnes Isomeres auch nur annähernd einheitlich zu isolieren. Vor allem ist es ja wegen der Leichtlöslichkeit ihres Ureids nicht möglich, die wichtige Trimethylcyclopentylessigsäure V auf diesem Wege zu gewinnen, deren Konstitution ja als bisher einzige Naphtensäure sicher bewiesen ist und deren Isolierung auch deshalb von besonderem Interesse gewesen wäre, weil sie auch in der kalifornischen und galizischen Säure vorhanden ist [25]). Ich konnte aber diese Säure aus ihrem Abbauketon, dem Trimethylcyclopentanon I, auf dem Wege der Synthese nach Reformatsky darstellen:

[24]) F. P. 684111 (1929); C. 1931 II, 2060.
[25]) A. 490, 113. (1931).



Obwohl Cyclopentanon und Methylcyclopentanon sich bei der Synthese nach Reformatsky glatt umsetzen lassen, war zu befürchten, daß die Häufung der Methylgruppen die Umsetzung durch sterische Hinderung erschweren würde. Jedoch wurde bei der Umsetzung des Trimethylcyclopentanons I mit Zink-Bromessigester mit guter Ausbeute der Oxyester II erhalten, der durch Wasserabspaltung mit Kaliumsulfat glatt den ungesättigten Ester III lieferte. Dieser ging durch Hydrierung mit Pd-Katalysator in den gesättigten Ester IV über, aus dem schließlich die Trimethylcyclopentylessigsäure V vom Kp. 148—149°/14 mm (corr.) erhalten wurde. Die Dichte beträgt 0,9713, die Lichtbrechung 1,4609; zur Charakterisierung dienen das Amid vom konstanten Schmelzpunkt 124° und das Ureid vom konstanten Schmelzpunkt 198°. Das Anilid ist im Gegensatz zu allen bisher erhaltenen Naphtensäureaniliden fest und schmilzt bei 58°.

Wenn auch die Trimethylcyclopentylessigsäure, nach den Rohschmelzpunkten des Amids und Ureids zu urteilen, noch nicht absolut rein war, so stellt sie doch die erste einheitliche Naphtensäure dar. Es wird nur eine Frage der Zeit sein, weitere einheitliche Naphtensäuren mit Hilfe der geschilderten Trennungs-, Abbau- und Aufbaumethoden zu gewinnen.

Beschreibung der Versuche.

A. Versuche mit den Vorläufen der Säuredestillation.

1. Aufarbeitung und Destillation von Rohsäure.

9 kg der dunklen übelriechenden Rohsäure wurden in Portionen von 750 g in je 3,2 L. 2 n Soda bei Zimmertemperatur gelöst und sofort mit reichlich Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Trocknen mit Natriumsulfat 1000 g schwarzen, sehr übel riechenden, öligen Rückstand gab. Der alkalische Auszug einer Probe (71,9 g) des Aetherextraktes lieferte nach dem Ansäuern 23,6 g rotes, übel riechendes Oel, das bei 75—230°/11 mm (H.M. 145—190°) fast rückstandslos überging und, da in Soda glatt löslich, wohl größtenteils Naphtensäuren darstellt. Die Anwesenheit von gewissen Mengen Phenolen war an der Farbreaktion mit Diazobenzolsulfosäure zu erkennen. Der Aetherextrakt besteht also zu $^2/_3$ aus Kohlenwasserstoffen, den Rest stellen größtenteils Naphtensäuren und in geringer Menge Phenole dar.

Die Sodalösungen wurden nach Verjagen des Aethers mit 50 g Kaliumpermanganat in 1000 ccm Wasser heiß versetzt; fast das ganze Kaliumpermanganat wurde sofort verbraucht, nur der letzte Rest setzte sich langsamer um. Das Filtrat von Braunstein ergab nach dem Ansäuern und Trocknen mit Natriumsulfat 8000 g rötliche, im Geruch schon erheblich verbesserte Naphtensäuren. Zur Feststellung des Siedeverlaufes wurden 604 g mit Birektifikator bei 12 mm destilliert, wobei einmal ein sehr geringer Vorlauf 82—115° (0,5%) erhalten wurde und sich ferner deutliche Destillationsmaxima ccm/Grad zeigten, nämlich bei 120—125°, 128—130°, 138—143°, 147—152°, 156—160°, 164—166°, 170—172°, und 176—182°.

Hauptdestillation bei 12 mm. Dreikugelaufsatz. 8000 g.

75—125°	I.	Hauptfraktion	78 g
125—146°	II.	„	1654 g
146—170°	III.	„	3339 g
170—215°	IV.	„	2290 g
215—240° u. 190—240°/0,1 mm	V.	„	140 g

Rückstand ca. 50 g schwarzes Harz, zersetzt sich bei 250°. Außer der V. dunkel gefärbten Fraktion waren alle anderen gelbliche Oele vom üblichen Geruch.

Durch 3-malige Destillation der Hauptfraktion I erhielt ich (12 mm):

1. Fraktion 75—100°, H.M. 80— 85°, 10,4 g=0,1% d. Rohsäure
2. Fraktion 100—120°, H.M. 110—115°, 6,3 g=0,1% d. Rohsäure

Destillation der III. Hauptfraktion mit Birektifikator (12 mm):

1. Fraktion 110—147°. 182 g.
2. Fraktion 148—160°. 1862 g = 20,7% der Rohsäure.

Rückstand 1165 g.

Destillation der IV. Hauptfraktion; 179 g bei 11 mm:

1. Fraktion 150—161° 20 g
2. Fraktion 162—189° 90,5 g = 10,6% der Rohsäure.
3. Fraktion 190—211° 53 g

Rückstand ca. 5 g.

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes Bild (12 mm):

1.	75—100°	0,1%	der Rohsäure
2.	100—120°	0,1%	„ „
3.	120—147°	21,6%	„ „
4.	148—160°	20,7%	„ „
5.	161—189°	27,8%	„ „
6.	190—211°	10,6%	„ „
7.	211—240° u. 190—240°/0,1 mm	1,7%	„ „
8.	Rückstand	0,5%	„ „
9.	Phenole u. Kohlenwasserstoffe	11,1%	„ „
		94,2%	

Untersuchung der Fraktion 148—160°/12 mm. $C_{10}H_{18}O_2$-Säure. Analyse. 0,1744 g S.: 0,4538 g CO_2 u. 0, 1624 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$ ber. 70,53% C u. 10,66% H;
gef. 70,97% C. u. 10,42% H. D $\frac{20}{4}$ = 0, 9792.

Untersuchung der Fraktion 190—211°/11 mm. $C_{14}H_{24}O_2$-Säure. Analyse. 0,1719 g S.: 0,4712 g CO_2 u. 0,1636 g H_2O.

$C_{14}H_{24}O_2$ ber. 74,93% C. u. 10,80% H;
gef. 74,75% C. u. 10,65%H. Dichte. $D\,\frac{20}{4} = 0,9924$.

Untersuchung der Fraktion 75—100°/12 mm.

Analyse. 0,1641/0,1504g S.: 0,4536/0,4169g CO_2 u. 0,1716/0,1597g H_2O.
$C_6H_{12}O_2$ ber. 62,02% C u. 10,43% H;
gef. 75,39/75,60% C u. 11,70/11,88% H.

Untersuchung der Fraktion 100—120°/12 mm.

Analyse. 0,1452/0,1552 g S.; 0,4050/0,4079 g CO_2 u. 0,1551/1555 g H_2O.
$C_7H_{14}O_2$ ber. 65,92% C u. 11,85% H;
gef. 71,63/71,68% C u. 11,26/11,21% H.

Destillation von 4 kg ungereinigter Rohsäure mit Dreikugelaufsatz (12 mm):

I. 70—145° 830 g
II. 145—170° 1670 g, gelbliche Oele von Rohsäure-Geruch.
Rückstand 1200 g.

2. Reinigung der Fraktion 75—100°/12 mm.

10,0 g Säure wurden mit Aethanol und Chlorwasserstoff verestert und das braune Reaktionsprodukt mit 2 n Natronlauge ausgeschüttelt, die nach dem Ansäuern 0,2 g übel riechende, ölige Phenole lieferte. Der Ester ging bei 760 mm nach einem geringen Vorlauf ab 120° bei 160—200° in 68% Ausbeute als farblose, ester- und benzinartig riechende Flüssigkeit über. Nach einem geringen Nachlauf bis 210° blieb ein geringer Rückstand. Die Analyse der Fraktion 160—200° wies auf erhebliche Mengen Kohlenwasserstoffe hin:

0,1289/0,2136 g S.: 0,3654/0,6040 g CO_2 u. 0,1436/0,2348 g H_2O.
$C_8H_{16}O_2$ ber. 66,62% C u. 11,19% H;
gef. 77,31/77,12% C u. 12,47/12,30% H.

6,5 g Ester wurden verseift und durch erschöpfendes Ausäthern der braungelben Seife 4,0 g Kohlenwasserstoffe von benzinartigem Geruch entfernt, die bei 760 mm nach geringem Vorlauf ab 160° und mit geringem Nachlauf bis 210° bei 175—205° rückstandslos übergingen.

Analyse des Kohlenwasserstoffes Kp. 175—205°.
0,1045/0,0996 g S.: 0,3281/0,3117 g CO_2 u. 0,1236/0,1188 g H_2O
gef. 85,63/85,36% C. u. 13,24/13,35% H.

Die Säure destillierte bei 760 mm nach geringem Vorlauf ab 180° und mit geringem Nachlauf bis 215° bei 190—210° in 30% Ausbeute als helles Oel von capronsäureartigem Geruch rückstandslos über. D $\frac{20}{4}$ = 0, 9370.

Analyse: 0,1281/0,1486g S.: 0,2862/0,3292g CO_2 u. 0, 1186/0,1367gH_2O.

Molekulargewicht: 0,1133/0,1789 g S. verbrauchten 9,55/15,08 ccm 0,1 n NaOH.

Säure	% C	% H	Molekular-gew.	Dichte ($D\frac{20}{4}$)	Siede-punkt
n $C_5H_{10}O_2$	58,76	9,87	102,1	0,9415	185°
n $C_6H_{12}O_2$	62,02	10,43	116,1	0,9294	205°
n $C_7H_{14}O_2$	65,92	10,85	130,1	0,9183	223°
Kp. 190—210°	60,93	10,36	118,6	0,9370	190—210°
gefunden:	60,98	10,29			
$C_6H_{10}O_2$	63,10	8,83	114,1	1,051	216°
$C_7H_{12}O_2$	65,57	9,45	128,1	1,021	230°
n $C_8H_{16}O_2$	66,62	11,19	144,2	0,910	237°

3. Die Reinigung der Fraktion 100—120°/11 mm.

4,0 g Säure wurden wie bei 2. verestert und beim Aufarbeiten der alkalischen Auszüge 0,1 g ölige, übel riechende Phenole erhalten. Der Ester ging bei 760 mm nach geringem Vorlauf ab 180° und mit geringem Nachlauf bis 230° bei 190—220° in 75% Ausbeute über; der Rückstand war gering. Die Analyse wies wiederum auf erhebliche Mengen Kohlenwasserstoffe hin:

0,1633/0,1435 g S.: 0,4341/0,3834 g CO_2 u. 0,1701/0,1774 g H_2O.

$C_9H_{18}O_2$ ber. 68,31% C u. 11,47% H;

gef. 72,50/7287% C u. 11,66/11,49% H.

2,7 g Ester Kp. 190—220° wurden verseift und beim Aufarbeiten der Seife 0,6 g benzinartig riechende Kohlenwasserstoffe erhalten, die 760 mm nach geringem Vorlauf ab 190° mit geringem Nachlauf bis 225° bei 200—220° in 10% Ausbeute rückstandslos übergingen.

Analyse: 0,0745/0,1132g S.: 0,2362/0,3591 g CO_2 u. 0,0886/0,1334g H_2O

gef. 86,46/86,52% C u. 13,31/13,19% H.

Die Säure ging bei 760 mm nach geringem Vorlauf ab 200° mit geringem Nachlauf bis 230° bei 205—220° als helles Oel von capron-

säureartigen Geruch in 50% Ausbeute fast rückstandslos über. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}9463$.

Analyse. 0,1168/0,1155g S.: 0,2776/0,2727g CO_2 u. 0,1102/0,1085 H_2O.
gef. 64,82/64,40% C u. 10,56/10,51% H.

Molekulargewicht: 0,1387/0.1900 g S. verbrauchten 10,48/14,33 ccm 0,1n NaOH. gef. 132,5 vergl. Zusammenstellung S. 37.

B. Versuche mit α-gechlorten Naphtensäuremethylamiden.

1. Darstellung des C_{10}-Säureäthylamids und -methylamids.

Das mit Thionychlorid bereitete C_{10}-Säurechlorid (Kp. 95—110°, H.M. 95—98°) wurde in ätherischer oder benzolischer Lösung unter Kühlung mit 2,5 Mol Aethylamin bezw. Methylamin umgesetzt. Nach 3-stündigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen und der Aether abgetrennt. Das Aethylamid ging bei 180—190°/15 mm (H.M. 182—188°) in 85% Ausbeute d. Th. über.

Analyse. 0,1092 g S.: 0, 2911 g CO_2 u. 0,1104 g H_2O
$C_{12}H_{23}ON$ ber. 73,02% C u. 11,75% H;
gef. 72,69% C u. 11,32% H.

Das Methylamid ging bei 164—180°/11 mm (H.M. 168—175°) in 75% Ausbeute d. Th. über.

Analyse. 0,1452/0,1751g S.: 0,3838/0,4622g CO_2 u. 0,1527/0,1779 g H_2O
$C_{11}H_{21}ON$ ber. 72,05% C u. 11,56% H;
gef. 72,09/71,99% C u. 11,76/11,37% H.

Beide Amide sind gelbliche, dicke Oele von schwachem angenehmen Geruch. Die Chlorierung wurde durch vorsichtiges Versetzen mit 4 Mol Phosphorpentachlorid und 3-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade durchgeführt. Nach wenigen Minuten schäumte die Masse unter Entwicklung von Phosphortrichlorid-Dämpfen heftig auf, was nach kurzer Zeit beendet war, und es blieb ein rötliches Oel mit etwas überschüssigem Phosphorpentachlorid zurück. Das α-gechlorte Amidchlorid wurde in Eiswasser gegossen und durch 1½ Stunden Erhitzen auf dem Wasserbade verseift und das Amid ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die α-gechlorten Amide sind zähe, gelbliche Oele von angenehmen Geruch.

2. Chlorierung des Aethylamids.

Nach der ersten Chlorierung ging das Aethylamid in 80% Ausbeute d. Th. bei 167—185°/11 mm (H.M. 167—177°) fast rückstandslos über.

Chlorbestimmung. 0,2191 g S.: 0,1928 g AgCl (Carius)

$C_{12}H_{21}ONCl_2$ ber. 26,65 Cl; gef. 21,77% Cl. Chlorzahl = 164.

Nach der zweiten Chlorierung destillierte das Aethylamid in 90% Ausbeute bei 177—195°/18 mm (H.M. 180—190°) über.

Chlorbestimmung. 0,2808/0,2419 g S.: 0,2662/0,2296 g AgCl (Carius)

$C_{12}H_{21}ONCl_2$ ber. 26,65% Cl; gef. 23,45/23,48 %Cl. Chlorzahl = 176.

Nach der dritten Chlorierung ging das Aethylamid in 80% Ausbeute bei 170—195°/11 mm (H.M. 177—188°) über.

Chlorbestimmung. 0,2142 g S.: 0,2062 g AgCl (Carius).

$C_{12}H_{21}ONCl_2$ ber. 26,65% Cl; gef. 23,81 % Cl. Chlorzahl = 178.

Nach der vierten Chlorierung ging das Aethylamid bei 175—198°/14 mm (H.M. 178—190°) in 85% Ausbeute über.

Chlorbestimmung. 0,1967 g; 6,265 mg/5,695 mg S.: 0,1954 g; 6,105 mg/5,490 mg AgCl (Carius).

$C_{12}H_{21}ONCl_2$ ber. 26,65% Cl; gef. 24,57/24,11/23,85% Cl.
Chlorzahl = 180.

3. Chlorierung des Methylamids.

Nach der ersten Chlorierung ging das Methylamid bei 138—155° 0,2 mm (H.M. 140/145°) in 83% Ausbeute d. Th. fast rückstandslos über.

Chlorbestimmung. 0,3119/0,3369 g S.: 0,2758/0,2960 g AgCl (Carius).

$C_{11}H_{19}ONCl_2$ ber. 28,14% Cl; gef. 21,87/21,74% Cl. Chlorzahl = 156.

Nach der zweiten Chlorierung ging das Methylamid bei 140—170°/0,4 mm (H.M. 145—160°) in 90% Ausbeute über.

Chlorbestimmung. 0,3229/0,3365 g S.: 0,3280/0,3335 g AgCl (Carius)

$C_{11}H_{19}ONCl_2$ ber. 28,14% Cl; gef. 25,13/24,52% Cl. Chlorzahl = 176.

Nach der dritten Chlorierung destilliert das Methylamid bei 145—180°/0,8 mm (H.M. 150—160°) in 90% Ausbeute über.

Chlorbestimmung. 0,2230/0,1654/0,1870 g S.: 0, 2281/0,1726/0,1975 g AgCl (Carius).

$C_{11}H_{19}ONCl_2$ ber. 28,14% Cl; gef. 25,30/25,81/26,13% Cl.
Chlorzahl = 180.

Nach der vierten Chlorierung ging das Methylamid bei 165—180°/11 mm (H.M. 165-175°) in 80% Ausbeute über.
Chlorbestimmung. 0,2378/0,2520 g S.: 0,2455/0,2616 g AgCl (Carius)
$C_{11}H_{19}ONCl_2$ ber. 28,14% Cl; gef. 25,54/25,68% Cl. Chlorzahl = 179.

4. Verseifung des α-gechlorten C_{10}-Säuremethylamids.

3,2 g C_{10}-Säuremethylamid von der Chlorzahl 180 wurden mit 13 g destillierter Benzolsulfosäure und 3 ccm Wasser versetzt und mit Steigrohr und Feuchtigkeitsabschluß im Metallbade erhitzt. Bei kurzem Erhitzen auf 132° zeigte sich reichliche Salzsäureentwicklung, die beim Heruntergehen auf 110° fast völlig aufhörte. Nach 1½-stündigem Erhitzen auf 110° war aber in einer Probe des Reaktionsproduktes noch kaum Methylamin nachzuweisen. Bei längerem Erhitzen auf 110° war ebenfalls keine Verseifung eingetreten, jedoch deutlich erkennbare Abspaltung von Chlorwasserstoff.

C. Reinigung der C_{10}-Säure über die Barbitursäuren.

1. C_{10}-Säureäthylester.

1808 g $C_{10}H_{18}O_2$-Säure Kp. 148—160°/12 mm wurden mit Aethanol und Chlorwasserstoff in 24 Stunden verestert. Der Ester (mit nicht ganz reinem Estergeruch) ging unter Hinterlassung von 1% übelriechendem Rückstand bei 118—156°/22 mm (H.M. 118—137°) in 95% Ausbeute d. Th. über. Durch Aufarbeitung des Soda-Waschwassers wurde die unveresterte Säure in 3% Ausbeute zurückerhalten, die bei 135—161°/12 mm (H.M. 148—161°) mit geringem Rückstand überging.
Analyse des Esters. 0,1782 g S.: 0, 4752 g CO_2 u. 0,1767 g H_2O.
$C_{12}H_{22}O_2$ ber. 72,65% C u. 11,19% H;
gef. 72,73% C u. 11,10% H.

2. Katalytische Reduktion des Aethylesters[26]).

66 g Aethylester wurden nach Zugabe von 6,6 g vorschriftsmäßig hergestellten Kupfer-Chrom-Katalysator im Rührautoklaven hydriert, nahm aber weder bei 270° (270 at) noch bei 320° (290 at) merkbar Wasserstoff auf. Der Gesamtwasserstoffverbrauch nach dem Abküh-

[26]) Adkins, Am. 53, 1095 (1931.)

len betrug 0,32 Mol H_2 = 45% d. Th. Der esterartig riechende Autoklaveninhalt wurde nach Abtrennung vom roten Katalysator verseift und der ausgeschiedene Alkohol ausgeäthert. Nach 4,0 g Vorlauf ab 60°/17 mm einer hellen leichtbeweglichen, nach Benzin riechenden Flüssigkeit folgte bei 105—155° der Naphtenalkohol als helle amylartig riechende, mittelbewegliche Flüssigkeit von 9% Ausbeute d. Th. Als Rückstand, der sich bei weiterer Destillation zersetzte, blieb 8 g dunkles, übel riechendes Oel. Die aus der Seife zurückerhaltene C_{10}-Säure ging fast rückstandslos bei 145—165°/12 mm (H.M. 150—160) in 74% Ausbeute d. Th. unverändert über.

3. C_{10}-Naphtenylalkohol.

500 g C_{10}-Säureäthylester in heißer 8%iger abs. alkoholischer Lösung wurden in Portionen zu 100 und 200 g — in dieser Größenordnung war die heftige Reaktion bei geeigneter Ausführung noch durchaus zu beherrschen — in einem Guß zu 575 g Natrium gegeben. Nach üblicher Aufarbeitung destillierte der Naphtenalkohol bei 112—135°/15 mm (H.M. 117—127°) in 60 Ausbeute d. Th. fast rückstandslos über. Die aus den alkalischen Lösungen in 36% Ausbeute d. Th. zurückgewonnene $C_{10}H_{18}O_2$-Säure destillierte fast rückstandslos bei 149—167°/15 mm (H.M. 152—162°) unverändert über.

4. C_{10}-Säure—C_{10}-Ester.

6,0 g C_{10}-Säurechlorid, mit 2 ccm Chloroform verdünnt, wurden unter Kühlung langsam zu 5,2 g C_{10}-Naphtenylalkohol in 26 ccm Pyridin gegeben. Nach mehrtägigem Stehen wurde in verdünnte Schwefelsäure gegossen, das ausgeschiedene orange Oel ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Ester ging bei 13 mm nach geringem Vorlauf ab 110° (Pyridin und überschüssiger Naphtenylalkohol) fast rückstandslos bei 180—218° (H.M. 208—213°) als dickölige Flüssigkeit von ganz schwachem angenehmen Geruch in 80% Ausbeute d. Th. über.

Analyse. 0,1193 g S.: 0,3396 g CO_2 u. 0,1242 g H_2O

$C_{20}H_{36}O_2$ ber. 77,85% C u. 11,77%H;

gef. 77,58% C u. 11,65% H.

5. C_{10}-Naphtenylbromid [27]).

220 g C_{10}-Naphtenylalkohol wurden durch 3-stündiges Kochen bei 135—140° mit 2 Mol 48%iger Bromwasserstoffsäure in Gegen-

[27]) vergl. Am. 1920 I, 299.

wart von Schwefelsäure bromiert. Das Bromid ging bei 105—135°/13 mm (H.M. 109—118°) in 87% Ausbeute d. Th. als schwach gelbliche, mittelbewegliche Flüssigkeit von quittenartigem Geruch fast rückstandslos über.

Analyse. 0,2024 g S.: 0,1649 g AgBr (Carius)

$C_{10}H_{19}Br$ ber. 36,48% Br; gef. 36,30% Br.

6. C_{10}-Naphtenylmalonester.

Die Umsetzung von 263 g Naphtenylbromid mit 1 Mol Natriumäthylat und 1,9 Mol Malonester war nach 2 Tagen beendet. Bei der Destillation wurde nach 164 g Vorlauf ab 80°/12 mm (Malonester) und nach 27 g Mittellauf ab 106° (nicht umgesetztes Bromid) schließlich bei 172—205° (H.M. 180—186°) der C_{10}-Naphtenylmalonester in 81% Ausbeute d. Th. als halogenfreies, dickes Oel von schwachem Estergeruch erhalten; der Rückstand war gering. Der Malonester (288 g) wurde nochmals bei 12 mm fraktioniert: Fraktion A 42 g Kp. 171—179°; Fraktion B 222 g Kp. 180—186°; Fraktion C 21 g Kp. 187—205°.

Analysen von Fraktion A. 0,1203/0,1185/0,1454 g S.: 0,2960/0,2917/0,3557 g CO_2 u. 0, 1092/0,1067/0,1303 g H_2O.

$C_{17}H_{30}O_4$ ber. 68,40% C u. 10,44% H;

$C_7H_{12}O_4$ ber. 52,47% C u. 7,56% H.

gef. 67,10/66,82/67,13% C u. 10,16/10,03/10,08% H.

Diese Fraktion ist also anscheinend noch mit etwas Malonester verunreinigt.

Analyse von Fraktion B. 0,1072 g S.: 0,2672 g CO_2 u. 0,0983 g H_2O

$C_{17}H_{30}O_4$ ber. 68,40% C u. 10,14% H;

gef. 68,00% C u. 10,26% H.

Analyse von Fraktion C. 0,1144 g S. : 0,2851 g CO_2 u. 0,10 40 g H_2O.

$C_{17}H_{30}O_4$ ber. 68,40% C u. 10,14% H;

gef. 67,97% C u. 10,17 % H.

7. C_{10}-Naphtenylbarbitursäure.

Die Malonester wurden in bekannter Weise mit 1,5 Mol Harnstoff und 3 Mol Natriumäthylat bei 108° im Bombenrohr oder Autoklaven umgesetzt und aufgearbeitet. Schon die rohen Barbitursäuren sind feste weiße amorphe Pulver, die nach mehrmaligem Umkristallisieren in Form mikrokristalliner Sternchen herauskommen. Sie sind

in Wasser unlöslich, aus wenig Eisessig, bequemer aber aus Aethanol und Methanol umkristallisierbar. Sie sintern, wie auch die Ureide, anfänglich 6—7°, nach vielmaligem Umkristallisieren 2° unter dem Schmelzpunkt.

A. aus dem Malonester A Kp. 171—179°/12 mm.

Die rohe Barbitursäure wurde in 72% Ausbeute d. Th. vom Schmelzpunkt 189° erhalten, der nach einmaligem Umkristallisieren mit 61% Ausbeute aus wenig Alkohol auf 200° stieg. Weiterverarbeitung bei B.

Analyse. 0,1249 g S.: 0,2876 g CO_2 u. 0,0949 g H_2O.

$C_{14}H_{22}N_2O_3$ ber. 63,11% C u. 8,83% H;
gef. 62,80% C u. 8,50% H.

B. Aus dem Malonester B Kp. 180—186°/12 mm.

Erhalten in 90% Ausbeute d. Th. die rohe Barbitursäure vom Schmelzpunkt 186°, der nach Umkristallisieren mit 58% Ausbeute aus 750 ccm Alkohol auf 198° stieg. Da der Mischschmelzpunkt mit der Barbitursäure A Fp. 200° keine Depression zeigte, wurden diese beiden Naphtenylbarbitursäuren vereint weiter umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt nach 10maligem Umkristallisieren zunächst ziemlich rasch auf 228° stieg (7% Ausbeute des Rohproduktes). Bei weiterem 12maligen Umkristallisieren (0,5% Ausbeute des Rohproduktes) erhöhte sich langsam auf 247°, wo er fast konstant blieb. Die Löslichkeit (in sied. Alkohol) fiel von 21% auf 3,5%; die Differenzen Kristallisat/Mutterlauge verringerten sich von 50° auf 12°.

Analyse Fp. 198°. 0,1268 g S.: 0,2925 g CO_2 u. 0,0955 g H_2O

$C_{14}H_{22}N_2O_3$ ber. 63,11% C u. 8,33% H;
gef. 62,91% C u. 8,43% H.

Analyse Fp. 224°. 0,1186 g S.: 0,2747 g CO_2 u. 0,0882 g H_2O

gef. 63,17% C u. 8,32% H.

Endfraktion Fp. 247°: 2,300 mg S.: 5,31 mg CO_2 u. 1,70 mg H_2O.

gef. 62,98 C u. 8,27% H.

Durch vielfaches Umkristallisieren der Mutterlaugen konnte nur eine unerhebliche Menge vom Fp. 223° gewonnen werden, die sich im Mischschmelzpunkt mit der Fraktion 224° identisch erwies.

Mutterlauge Fp. 223°: 4,150 mg S.: 9,60 mg CO_2 u. 2,93 mg H_2O.

$C_{14}H_{22}N_2O_3$ ber. 63,11% C u. 8,33% H;
gef. 63,08% C u. 7,90% H.

C. Aus dem Malonester C Kp. 187—205°/12 mm.

Die rohe Barbitursäure wurde in 75% Ausbeute d. Th. vom Schmelzpunkt 180° erhalten, der nach Umkristallisieren mit 48% Ausbeute aus wenig Alkohol auf 195° stieg. Die Analyse wies auf die C_{11}-Naphtenylbarbitursäure hin.

Analyse Fp. 195°. 0,1050/0,1337 g S.: 0,2468/0,3145 g CO_2 u. 0,0794/0,1010 g H_2O

$C_{14}H_{22}N_2O_3$ ber. 63,11% C u. 8,33% H; $C_{15}H_{24}N_2O_3$ ber. 64,24% C u. 8,63% H.

gef. 64,10/64,15% C u. 8,64/8,45 % H.

8. Verseifung der C_{10}-Naphtenylbarbitursäure zur C_{10}-Naphtenylessigsäure.

11,4 g C_{10}-Naphtenylbarbitursäure Fp. 228° wurden mit 5 Mol 50%iger Kalilauge 48 Stunden auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht. Die durch Ansäuern ausgeschiedene ölige Malonsäure wurde ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Aetherrückstand (100% Ausbeute d. Th.) erstarrte beim Abkühlen, sein Schmelzpunkt liegt bei 55°, nach Verreiben mit Petroläther 40° bei 70°. Die analysenreine Substanz ist in Wasser unlöslich, in Petroläther schwer, in Aether und Benzol leicht löslich.

Analyse. 4,400 mg S.: 10,38 mg CO_2 u. 3,60 mg H_2O

$C_{13}H_{22}O_4$ ber. 64,41% C u. 9,16% H;

gef. 64,34% C u. 9,15% H.

10,7 g C_{10}-Malonsäure Fp. 55° wurden im Vacuum decarboxyliert; nach wiederholter Destillation ging die geruchlos dickölige Säure bei 165—170°/12 mm (H.M. 166—168°) mit 85% Ausbeute d. Th. fast rückstandslos über. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}9661$.

Analyse. 0,1050 g S.: 0,2780 g CO_2 u. 0,1042 g H_2O

$C_{12}H_{22}O_2$ ber. 72,65% C u. 11,19% H;

gef. 72,31% C u. 11,11% H.

Umsetzung des mit Thionychlorid bereiteten C_{10}-Naphtenylacetylchlorids (Kp. 128—133°/12 mm) mit konz. Ammoniak lieferte mit 80% Ausbeute d. Th. nach Abpressen auf Ton das rohe Amid vom Schmelzpunkt 68° (Sintern ab 64°) als weiße feste Masse, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich war, und nach zweimaligem verlustreichen Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei

82° schmolz. Umsetzung des Säurechlorids mit Anilin lieferte nach Destillation bei 215—220°/0,2 mm in 70% Ausbeute d. Th. das Anilid als gelbliches geruchloses zähes Oel, das beim Abkühlen nicht erstarrte.

Arbeitsmethode des doppelten Abbaues[28]*).*

Die Naphtensäure wird mit dem doppelten Volumen konz. Schwefelsäure vermischt und in der üblichen Apparatur mit 1,5 Mol 10—12%iger chloroformischer Stickstoffwassersäure unter gutem Rühren bei 43° umgesetzt; in der Stunde etwa 100 ccm Chloroformlösung. Dann wird zur Zersetzung der überschüssigen N_3H noch bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung bei 50° nachgerührt, auf Eis gegossen, das Chloroform auf dem Wasserbade abdestilliert und das Amin mit Lauge ausgefällt. Die Naphtenamine, die CO_2 lebhaft anziehen und zur Reinigung über einem Körnchen Natrium destilliert werden, sind schwach gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeiten vom charakteristischen Geruch der primären Amine. Ihre Pikrate, meist in Aether und Benzol schwer, in Alkohol leicht löslich, sind kanariengelbe Blättchen, die beim Umkristallisieren aus viel Wasser in Form goldgelber Nädelchen herauskommen. Die weißen, festen Jodmethylate, durch Umsetzung mit 3,5 Mol Jodmethyl und 2,5 Mol Kalilauge erhalten, sind sehr hygroskopisch und lassen sich durch Umfällen aus Alkohol/Aether reinigen; ihre Schmelzpunkte (Zersetzung unter Aufschäumen) wurden im geschlossenen Röhrchen genommen.

Durch Einwirken von 4 Mol Dimethylsulfat und 9 Mol 20%iger Natronlauge auf die Naphtenamine unter Schütteln oder Rühren erhält man die Methosulfonate, die sich aus der klaren heißen Reaktionsflüssigkeit beim Erkalten meist schon teilweise ausscheiden, mit 50%iger Kalilauge vollends als dicke Oele abgeschieden werden. Sie werden so gut wie möglich abgetrennt und die letzten Reste mit Chloroform ausgeschüttelt. Die chloroformische Lösung wird durch ein trockenes Filter filtriert und der im allgemeinen feste weiße Rückstand vom Chloroform mit 1,5 Mol 20%iger Schwefelsäure durch 2-stündiges Kochen unter Rückfluß verseift. Dann wird mit einem geringen Ueberschuß von Baryth gefällt, der Ueberschuß mit CO_2 beseitigt und das Filtrat vom gut ausgewaschenen Niederschlag

[28]) A. 490, 125 ff. (1931).

auf dem Wasserbade eingedampft. Die dickölige quartäre Base wird mit 5 Mol 50%iger Kalilauge unter Erhitzung mit freier Flamme im Destillierkolben mit eisgekühlter Vorlage gespalten und zur Verbesserung der Ausbeute mehrmals nach Wasserzusatz nachgespalten. Olefin und tertiäre Base werden mit verd. Schwefelsäure getrennt; durch Ausäthern der sauren Aminlösung läßt sich die Olefinausbeute etwas verbessern. Die Naphtenolefine zeichnen sich durch pilzartigen Geruch aus, die tertiären Amine besitzen den charakteristischen Geruch der tertiären Amine; ihre Pikrate sind in Aether löslich und kommen mit Petroläther ausnahmslos ölig heraus. Zur zweiten, notwendigenfalls dritten Methylierung und Spaltung wird die tertiäre Base nach Zugabe von etwas Benzol mit 1,5 Mol Dimethylsulfat bei Handwärme umgesetzt, auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt und nach Verjagen des Benzols das Methosulfat wie vorstehend aufgearbeitet. Die Schmelzpunkte der Jodmethylate der tertiären Basen steigen regelmäßig bei der 2. und 3. Methylierung erheblich an, wie sich auch bei den Dichten der tertiären Basen und Olefine und den Refraktionen der letzteren ein gewisser, allerdings ganz undurchsichtiger Gang bemerkbar macht.

Das Olefin wird mit dem 10-fachen Volumen Eisessig unter Zusatz von sehr wenig Wasser verdünnt und mit 9,4%igen Ozon (Strömungsgeschwindigkeit 1/8 L./min.) unter Eiskühlung behandelt, wobei pro Stunde ca. 3 g Olefin umgesetzt werden. Das Ende der Reaktion macht sich durch Verschwinden der sofort auftretenden weißen Nebel bemerkbar und ist mit Bromlösung scharf zu erkennen. Die Ozonisationsflüssigkeit wird mit Wasser ausgefällt, nach Zugabe von etwas Zinkstaub über Nacht stehen gelassen, und nach Abgießen vom Zinkstaub das ausgefällte Oel gut ausgeäthert. Der Aether wird durch Waschen mit Wasser von der Essigsäure befreit; die im Aether befindliche Menge Essigsäure ist überschlagsmäßig erkennbar an der Kongopapierreaktion des Waschwassers: blaurotes Kongopapier entspricht $p_n = 3{,}5$ gleich 0,01 n Essigsäure; der Verteilungskoeffizient des Eisessigs zwischen Aether und Wasser beträgt 0,5. Der Aetherrückstand, in dem sich die Anwesenheit von Aldehyd mit fuchsinschwefliger Säure erkennen läßt, wird nach Wasserzugabe mit ¼ Volumen 0,1 n $KMnO_4$ — Lösung versetzt — entsprechend 0,001 Mol MnO_2, der gesamte Aetherrückstand als Aldehyd

gerechnet; der Zusatz von $MgCO_3$ oder Tierkohle ist, wie mir vergleichende Vorversuche zeigten, überflüssig — und in der Schüttelente über Sauerstoff geschüttelt. Nach Beendigung der Sauerstoffabsorption, die meist nur ein Teil der theoretischen Menge beträgt, wird der Enteninhalt angesäuert, das Oel ausgeäthert und das Keton-Säure-Gemisch mit Soda getrennt. Wenn das Keton, nach der Fuchsinprobe zu schließen, noch Aldehyd enthält, wird es nochmals in der gleichen Weise mit Sauerstoff behandelt. Die Naphtenketone von menthonartigem Geruch lassen sich durch Umsetzung mit je der doppelten Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat (anhydr.) in wenig Wasser und Homogenisieren mit abs. Methanol leicht in die Semicarbazone verwandeln. Nach Stehen über Nacht scheiden sich diese zuweilen als weißer kristalliner Niederschlag ab und lassen sich vollends durch Wasserzusatz ausfällen.

9. Abbau der C_{10}-Naphtenessigsäure zur C_{10}-Naphtensäure.

8,0 g C_{10}-Naphtenylessigsäure lieferten in 85% Ausbeute d. Th. das C_{11}-Amin vom Kp. 102—108°/10 mm (H.M. 104—106°); das Chlorhydrat war ölig und das Pikrat, in Aether leicht löslich, kam mit Petroläther ölig heraus. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}8693$.

Analyse. 0,0918 g S.: 0,2615 g CO_2 u. 0,1107 g H_2O.

$C_{11}H_{23}N$ ber. 78,01% C u. 13,70% H;

gef. 77,70% C u. 13,50% H.

3,6 g C_{11}-Naphtenylamin gaben nach einmaliger Methylierung und Spaltung in 70% Ausbeute d. Th. das C_{11}-Olefin, das fast rückstandslos bei 177—185° (H.M. 180—183°) über ging. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}8122$.

Analyse: 0,1591 g. S: 0,5052 g CO_2 u. 0,1850 g H_2O

$C_{11}H_{20}$ ber. 86,73% C u. 13,25% H;

gef. 86,60% C u. 13,01% H.

Die tertiäre Base, in 12% Ausbeutung d. Th. erhalten, ging bei 170—180° über. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}8430$.

Analyse. 0,1070 g S.: 6,6 ccm N_2 bei 21° u. 754 mm.

$C_{13}H_{27}N$ ber. 7,10% N; gef. 7,11% N.

Das Jodmethylat, in 70% Ausbeute d. Th. erhalten, schmolz bei 225°, nach Umfällen mit 60% Ausbeute konstant bei 227°.

Analyse. 0,0780 g S.: 0,0545 g AgJ; $C_{14}H_{30}NJ$ ber. 37,42% J;

gef. 37,77% J.

Die bei der Ozonisation von 2 g C_{11}-Naphtenylolefin erhaltene C_{10}-Säure ging fast rückstandslos bei 149—153°/13 mm (H.M. 150—152°) in 35% Ausbeute d. Th. über; ihr Geruch glich dem der höheren Fettsäuren. $D\ \frac{20}{4} = 0{,}9725$.

Analyse. 0,1745 g S.: 0,4529 g CO_2 u. 0,1629 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$ ber. 70,53% C u. 10,66% H;
gef. 70,83% C. u. 10,45% H.

10. Abbau der C_{10}-Naphtenylbarbitursäure über die Brommalonsäure.

17,3 g C_{10}-Naphtenylbarbitursäure Fp. 190° gaben nach Verseifung die Malonsäure in 98% Ausbeute d. Th. als nichterstarrendes Oel, das bei der Einwirkung von 1,05 Atom Brom in ätherischer Lösung in theoretischer Ausbeute die C_{10}-Naphtenylbrommalonsäure als orange zähes fast geruchloses Oel lieferte; anscheinend noch etwas ätherhaltig:

Brombestimmung. 0,1539 g. S.: 0,0842 g AgBr (Carius).

$C_{13}H_{21}O_4$ Br. ber. 24,89% Br; gef. 23,29% Br.

9,7 g C_{10}-Naphtenylbrommalonsäure wurde mit 12 Mol 50%iger Kalilauge auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Nach einigem Erhitzen erfolgte gelindes Aufschäumen und Abscheidung einer weißen flockigen Substanz, die durch Zugabe von etwas Wasser wieder aufgelöst wurde. Die gelbe Lösung wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das durch kräftiges Ansäuern ausgeschiedene gelbe Oel ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Analyse des gelben dicköligen, geruchlosen, bromfreien Aetherrückstandes (7,0 g):

0,1526/0,1166 g S.: 0,3489/0,2660 g CO_2 u. 0,1228/ — g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_4$ ber. 64,95% C u. 8,39% H;
$C_{13}H_{22}O_5$ ber. 60,42% C u. 8,59% H.
gef.: 62,36/62,22% C u. 9,01/ — %H.

6,5 g dieses Oeles wurden im Hochvacuum decarboxyliert und lieferten nach zweimaliger Fraktionierung (0,3 mm) als Fraktion I 120—165° 2,2 g farblose, fast geruchlose, mittelbewegliche Flüssigkeit, die Bromlösung langsam entfärbte, und als Fraktion II 165—190° 0,7 g gelbliches dickes Oel von schwachem unangenehmen Geruch; die Rückstände waren gering.

Analyse von Fraktion I. 0,1265/0,1134 g S.: 0,3317/0,2987 g CO_2 u. 0,1250/0,1110 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_2$ ber. 73,39% C u. 10,28% H;

$C_{13}H_{22}O_2$ ber. 72,65% C u. 11,19% H.

gef. 71,50/71,86% C u. 11,06/10,95% H.

Analyse von Fraktion II. 0,1116/0,0969 g S.: 0,2771/0,2411 g CO_2 u. 0,1078/0,0927 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_3$ ber. 67,23% C u. 10,35% H;

gef. 67,72/67,94% C u. 10,82/10,71% H.

D. Ueber kristallisierbare Verbindungen der Naphtensäuren.

1. C_{10}-Naphtenoylbarbitursäure[29]).

16,8 g C_{10}-Naphtensäurechlorid reagierten mit 4,0 g wasserfreier Soda und 5 ccm Pyridin unter mäßiger Wärmeentwicklung. Nach 1-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der feste Bodensatz durch Zugabe von Wasser aufgelöst, das ausgeschiedene gelbe Oel ausgeäthert und mit verd. Salzsäure gewaschen. Der Aetherrückstand lieferte bei der Fraktionierung (14 mm) nach 1,3 g Vorlauf ab 110° (nicht umgesetztes Säurechlorid) fast rückstandslos bei 175—230° (H.M. 205—225°) das Säureanhydrid in 85% Ausbeute d. Th. als dickes Oel von schwachem Geruch.

Analyse. 0,1520 d S.: 0,4121 g CO_2 u. 0,1432 g H_2O.

$C_{20}H_{34}O$ ber. 74,46% C u. 10,63% H;

gef. 73,98% C u. 10,54% H.

2,5 g Barbitursäure wurden mit 1,1 Mol C_{10}-Naphtensäureanhydrid innig gemischt und 5 Stunden im Oelbade auf 175° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, ein dunkles, zähes Oel mit hellem Bodensatz, wurde mit Aether aufgelockert und nach 24 Stunden Stehen mit Aether digeriert, der feste Bodensatz abgesaugt und mit Aether ausgewaschen. Erhalten 1,8 g gelbe, feste Substanz, die bei 242° sinterte, beim weiteren Erhitzen sich aber nicht veränderte; in Wasser und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Durch Auflösen in viel Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure wurde mit 10% Ausbeute eine gelbe, organische Substanz erhalten, die sich beim Erhitzen auf 295° nicht veränderte. Die Analysen scheiterten an unvollständiger Verbrennung. (Benzoylbarbitursäure Fp. 275°).

[29]) Journ. prakt. 50, 479 (1894); B. 56, 2482 (1923).

2. C_{10}-Naphtenoylsuccinimid [30]).

9,4 g C_{10}-Naphtensäurechlorid, zu 5 g (1 Mol.) Succinimid in 10 ccm Pyridin unter Kühlung zugegeben, reagierten nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Pyridinchlorhydrat, das nach 12-stündigem Stehen abgesaugt und mit Pyridin und Aether gewaschen wurde. Im Filtrat wurde durch Ansäuern ein rotes Oel ausgeschieden, das in Aether aufgenommen und mit Wasser gewaschen wurde. Im Vacuum kristallisierte der Rückstand zu einem dicken, braunen Brei (9,6 g) mit Naphtenamid-Geruch, der durch 3-malige Fraktionierung im Hochvacuum (0,5 mm) nach 2,5 g Vorlauf ab 130° (Succinimid, Misch-Fp.) bei 160—200° (H.M. 170—180°) 2,8 g dickes, orange Oel von schwachem Naphtenamid-Geruch lieferte, das jedoch nicht kristallisierte.

3. C_{10}-Naphtensäureamid.

Umsetzung von 20,4 g C_{10}-Naphtensäurechlorid mit 20 Mol konz. Ammoniak lieferte 20,2 g festes, weißes Rohprodukt vom Fp. 68° (Sintern ab 62°), das fast rückstandslos bei 130—160°/0,3 mm (H.M. 140—150°) als hellgelbes, bald zu weißen wachsartigen Kristallen erstarrendes Oel überging und sich wie alle Naphtenamide durch einen charakteristischen, an Kampfernitril erinnernden Geruch auszeichnet. Erhalten 13,3 g Amid vom Fp. 75°, der bei wiederholter Destillation auf 83° stieg.

Analyse. 5,060 mg S.: 0,385 ccm N_2 bei 25° u. 765 mm.

$C_{10}H_{19}ON$ ber. 8,28% N; gef. 8,51% N.

4. C_{10}-Naphtensäurediäthylamid.

Umsetzung von 6,3 g C_{10}-Naphtensäurechlorid in ätherischer Lösung mit 2,5 Mol Diäthylamin ergab nach Stehen über Nacht das Diäthylamid in 92% Ausbeute d. Th., das als mittelbewegliche Flüssigkeit von schwachem würzigen Geruch bei 150—170°/13 mm (H.M. 155—165°) überging.

5. C_{10}-Naphtenyl-p-Nitranilid.

4,0 g C_{10}-Naphtensäurechlorid wurden unter Kühlung zu 5,9 g (2 Mol) p-Nitranilin in 230 ccm Aether zutropfen gelassen und 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Filtrat vom ausgeschieden p-Nitranilinchlorhydrat wurde mit verd. Salzsäure, mit

[30]) Soc. 85, 1685 (1904).

verd. Natronlauge und mit Wasser gewaschen. Das Nitranilid ging bei 260—280°/0,2 mm mit geringem Rückstand in 40% Ausbeute d. Th. als gelbes, zähes, nicht erstarrendes Oel von schwachem angenehmen Geruch über.

6. C_{10}-Naphtenylacetamid.

1,9 g C_{10}-Naphtensäurechlorid wurden mit 5 Mol Acetamid auf dem Wasserbade 1½ Stunden erhitzt; das Reaktionsprodukt erstarrte beim Erkalten zu einer festen gelben Masse, die mit etwas Wasser kurz angewärmt wurde. Das ausgeschiedene Oel wurde ausgeäthert und der Aether mit verd. Kalilauge und mit Wasser gewaschen. Das Naphtenylacetamid ging fast rückstandslos bei 120—140°/0,3 mm in 20% Ausbeute d. Th. als dickes Oel von naphtenamidartigem Geruch über, und erstarrte zu einer wachsartigen Masse, die nach dem Abpressen auf Ton bei 50° schmolz. Umfällen aus Aether/Petroläther 40° ergab ein festes, weißes Pulver vom Fp. 107° (Sintern ab 100°); in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser, verd. Natronlauge und Petroläther 40° unlöslich.

Analyse. 4,200 mg S.: 10,52 mg CO_2 u. 3,83 mg H_2O.

$C_{12}H_{21}NO_2$ ber. 68,18% C u. 10,03% H;
gef. 68,22% C u. 10,23% H.

7. C_{10}-Naphtensäureureid.

44,2 g C_{10}-Naphtensäurechlorid wurde mit 6 Mol trocknem, gepulverten Harnstoff nach einigem Stehen mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das rohe Ureid wurde als weiße feste Masse nach Digerieren mit Natriumbicarbonatlösung, scharfem Absaugen und Waschen mit Wasser vom Schmelzpunkt 144° in 98% Ausbeute d. Th. erhalten. Nach 7-maligem Umkristallisieren mit 10% Ausbeute aus zuerst der doppelten, zuletzt der 14-fachen Menge Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 196°; der Mischschmelzpunkt dieses Ureids mit der Fraktion Fp. 198° des Abbau-C_{10}-Naphtensäureureids ergab keine Depression. Das Ureid ist in Benzol schwer, in Pyridin, Methanol, Aceton, Aethanol und Essigester etwas löslich, in Eisessig leicht löslich, in Wasser, Petroläther und Aether unlöslich.

Analyse. 0,1620 g S.: 0,3674 g CO_2 u. 0,1372 g H_2O.

$C_{11}H_{20}N_2O_2$ ber. 62,20% C u. 9,50% H;
gef. 61,85% C u. 9,48% H.

1,4 g C_{10}-Naphtensäureureid Fp. 196° wurden mit 15 ccm

20%iger Salzsäure unter Zugabe von 1 ccm Eisessig im Schliffkolben 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Das Ureid war danach vollständig in ein gelbes Oel verwandelt, das noch 1 Stunde weiter gekocht wurde und nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, und mit Wasser gewaschen wurde. Die schwach fettig riechende Naphtensäure destillierte in 80% Ausbeute d. Th. bei 140—146°/11 mm über. Der geringe Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten. $D\frac{20}{4} = 0{,}9732$.

8. C_{10}-Naphtensäurethioureid.

Umsetzung des Säurechlorids mit 5 Mol trocknem gepulverten Thioharnstoff auf dem Wasserbade, gab nach 12 Stunden ein schwach nach Schwefelwasserstoff riechendes Reaktionsprodukt, das nach Aufarbeitung (s. Ureid) in 90% Ausbeute d. Th. das rohe, gelbliche, feste Thioureid vom Fp. 106° und auffällig bitterem Geschmack lieferte. Es ist in Wasser und Petroläther 40° unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich. Einmaliges Umkristallisieren mit 35% Ausbeute in derselben Menge Alkohol ergab ein rein weißes Produkt vom Fp. 132°, der nach weiterem 2× Umkristallisieren mit ebenso schlechter Ausbeute auf 140° stieg.

Analyse. 4,490 mg S.: 9,48 mg CO_2 u. 3,55 mg H_2O

$C_{11}H_{20}N_2SO$ ber. 57,82% C u. 8,83% H;

gef. 57,59% C u. 8,85% H.

9. Ureid der Abbau-C_{10}-Naphtensäure.

0,4 g Säure Kp. 149—153°/13 mm ergaben über das mit Thionylchlorid erhaltene Säurechlorid (Kp. 97—100°/12 mm) in 80% Ausbeute d. Th. das rohe, feste, weiße Ureid vom Fp. 190°, der nach 2-maligem Umkristallisieren mit 70% Ausbeute aus der 13. bezw. 14-fachen Menge Alkohol auf 198° stieg.

Analyse. 4,070 mg S.: 9,37 mg CO_2 u. 3,40 mg H_2O

$C_{11}H_{20}N_2O_2$ ber. 62.20% C u. 9,50% H;

gef. 62,77% C u. 9,34% H.

E. Reinigung über die Ureide und Abbau der Ureidfraktionen.

1. Fraktionierte Kristallisation des C_{10}-Naphtensäureureids.

Das aus 940 g C_{10}-Naphtensäure Kp. 148—160°/12 mm erhaltene, noch etwas feuchte, sonst aber weiße und feste Rohprodukt, von dem eine getrocknete Probe den Schmelzpunkt 146° zeigte, wurde zur Vorreinigung aus 2,5 L. Alkohol umkristallisiert und

ergab so das reine Ureid in 94% Ausbeute d. Th. vom Schmelzpunkt 160° (Sintern ab 153°).

Verlauf der Umkristallisation.

	Kristallisat.					Mutterlauge		
	Fp.	Erhöhung	Ausbeute	Löslichkeit	Lösungsmittel	Fp.	Diff.	Ausbeute
roh	146°	—	—	62%	A.	—	—	—
1×	160	14°	94% d. Th.	43	A.	ölig	—	—
2×	168	8	62%	22	A.	klebrig	—	—
3×	178	10	80	21	A.	137°	41°	15%
4×	181	3	84	10	M.	148	33	11
5×	182	1	81	10	M.	176	6	19
6×	189	7	79	12	A.	178	11	15
7×	192	3	72	8,0	A.	165	27	10
8×	195	3	89	6,9	A.	179	16	9
9×	196	1	89	6,5	A.	183	13	10
10×	198	2	88	6,5	A.	188	10	10
11×	200	2	89	6,0	A.	189	11	11
12×	201	1	90	4,0	66% A.	191	10	9
13×	202	1	90	5,6	A.	193	11	6
14×	203	1	90	1,5	Aceton	192	11	9
15×	204	1	80	1,4	„	198	6	21
16×	205	1	73	1,3	„	199	6	24
17×	206	1	82	1,2	„	200	6	18
18×	207	1	72	1,2	„	202	5	—
19×	208	1	71	1,2	„	204	4	—
20×	210	2	70	1,0	„	206	4	—
21×	212	2	72	1,0	„	207	5	—
22×	216	4	60	0,8	„	211	5	—
23×	219	3	66	0,8	„	212	7	30%
24×	221	2	60	0,7	„	213	8	30%
25×	222	1	—	—	„	215	7	—
26×	223	1	—	—	„	219	4	—
27×	224	1	—	—	„	219	5	—
28×	225	1	—	—	„	219	6	—
29×	226	1	—	—	Alkohol	220	6	—
—	226	0	—	—	—	—	—	—

Analyse. Fp. 160°. 0,1592 g S.: 0,3637 g CO_2 u. 0,1371 g H_2O
4,780 mg S.: 0,539 ccm N_2 bei 18° und 746 mm.
$C_{11}H_{20}N_2O_2$ ber. 62,20% C; 9,50% H; 13,20% N;
gef. 62,24% C; 9,62% H; 12,99% N.
Analyse. Fp. 223°. 4,240 mg S.: 9,75 mg CO_2 u. 3,62 mg H_2O.
gef. 62,72% C u. 9,55 % H.

2. Verseifung der Ureidfraktion A Fp. 203°.

Aus 55 g C_{10}-Naphtensäureureid wurde in 75% Ausbeute d. Th. die Naphtensäure vom Kp. 148—152°/15 mm und schwachem fettigen Geruch zurückerhalten; der Destillationsrückstand war gering. $D\frac{20}{4} = 0{,}9751$.

Analyse. 0,1246/0,1302g S.: 0,3232/0,3383g CO_2 u. 0,1186/0,1245g H_2O.
$C_{10}H_{18}O_2$ ber. 70,53% C u. 10,66% H;
gef. 70,64/70,86% C u. 10,65/10,70% H.

Umsetzung des Säurechlorids (Kp. 97—105°/11 mm) in ätherischer Lösung mit Ammoniak gab nach Abpressen auf Ton in 98% Ausbeute d. Th. das weiße, feste Amid vom Fp. 134° (Sintern ab 131°), der nach 2-maligem Umkristallisieren mit je 65% Ausbeute aus der 10-fachen Menge 75%igem Alkohol auf 145° stieg.

Analyse. 0,1234 g S.: 9,2 ccm N_2 bei 23° u. 752 mm.
$C_{10}H_{19}NO$ ber. 8,28% N; gef. 8,51% N.

3. Verseifung der Ureidfraktion B vom Fp. 179—193°.

Aus 70 g C_{10}-Naphtensäureureid B wurde in 77% Ausbeute d.Th. die Säure vom Kp. 149—160°/11 mm (H.M. 149—153°) zurückerhalten; ihr Geruch glich dem der höheren Fettsäuren. Der geringe Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten. $D\frac{20}{4} = 0{,}9797$.

Analyse. 0,1575 g. S.: 0,4062 g CO_2 u. 0,1461 g H_2O.
$C_{10}H_{18}O_2$ ber. 70,53% C u. 10,66% H;
gef. 70,34% C u. 10,38% H.

Umsetzung des Säurechlorids (Kp. 100—115°/15 mm) in benzolischer Lösung mit Ammoniak lieferte das Amid in 98% Ausbeute d. Th. als weiße, feste Masse vom Fp. 107° (Sintern ab 97°), der nach 3-maligem Umkristallisieren mit 35% Ausbeute aus wenig verd. Alkohol auf 125° stieg.

Analyse. 0,1716 g S.: 0,4480 g CO_2 u. 0,1668 g H_2O
$C_{10}H_{19}NO$ ber. 70,94% C u. 11,32% H;
gef. 71,20% C u. 11,13% H.

4. Verseifung der Ureidfraktion C.

Bei der Verseifung von 320 g C_{10}-Naphtensäureureid C Fp. 137—178°, wurde die Naphtensäure durch Ausschütteln mit Soda aus ihrer ätherischen Lösung vom Unverseiften getrennt; diese Säure C mit ganz schwachem Naphtensäure-Geruch, destillierte bei 12 mm nach einem sehr geringen Vorlauf ab 140° bei 145—165°/12 mm (H.M. 150—160°) in 70% Ausbeute d. Th. fast rückstandslos über. Sie war halogen- und stickstoffrei. $D\ \frac{20}{4} = 0{,}9756$.

Analyse. 0,1270 g S.: 0,3287 g CO_2 u. 0,1208 g H_2O.
$C_{10}H_{18}O_2$ ber. 70,53% C u. 10,66% H;
gef. 70,59% C u. 10,64% H.

Umsetzung des Säurechlorids (Kp. 105—115°/13 mm) in ätherischer Lösung mit Ammoniak gab nach Abpressen auf Ton das Amid (90% d. Th.) als etwas klebrige, gelbliche Masse vom Fp. 82° (Sintern ab 70°), der nach einmaligem Umfällen aus Benzol/Petroläther 60° mit 60% Ausbeute auf 100° stieg. Das nunmehr weiße feste Amid wurde aus der zweifachen Menge 50%igen Alkohol mit 45% Ausbeute umkristallisiert und schmolz dann bei 109°.

Analyse. 0,1082 g S.: 0,2799 g CO_2 u. 0,1085 g H_2O.
$C_{10}H_{19}NO$ ber. 70,94% C u. 11,32% H;
gef. 70,51% C u. 11,22% H.

Abdampfen der mit Soda ausgeschüttelten Aetherlösung gab 15 g dunkles, bald erstarrendes Oel von Amidgeruch, welches, da mit Säure anscheinend nicht verseifbar, mit 5 Mol. 25%iger Kalilauge bei 115° gekocht wurde. Nach kurzer Zeit setzte die Verseifung unter starker Ammoniak-Entwicklung ein; bei der Aufarbeitung wurde diese Säure C 1 in Sodalösung durch nachhaltiges Ausäthern von geringen Mengen immer noch unverseifter Bestandteile (Kohlenwasserstoffe?) befreit. Sie destillierte (7 g = 3% Ausbeute d. Th. auf das angewandte Ureid) als farbloses, geruchloses, mittelbewegliches, stickstoffreies Oel bei 155—165°/13 mm (H.M. 158—163°) fast rückstandslos über. $D\ \frac{20}{4} = 0{,}9490$.

Analyse. 0,1155/0,1095 g S.: 0,2983/0,2829 g CO_2 u. 0,1150/0,1094 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$ ber. 70,53% C u. 10,65% H;
gef. 70,44/70,64% C und 11,14/11,18% H.

Molekulargewicht. 0,3449/0,2510/0,3002 g S. verbrauchten 18,93/13,50/16,20 ccm 0,1 n NaOH (Phenolphtalein).

Molekulargewicht. $C_{10}H_{18}O_2$ ber. 170,1; gef. 184,2/185, 9/185,3.

Umsetzung des Säurechlorids (Kp. 110—120°/13 mm) in ätherischer Lösung mit Ammoniak gab das Amid nach Verreiben mit Petroläther und Abpressen auf Ton in 25% Ausbeute d. Th. in teigiger Form vom Schmelzpunkt 75° (Sintern ab 60°), der nach einmaligem Umfällen aus Benzol/Petroläther 60° mit 25% Ausbeute auf 93° stieg; das Amid war jetzt weiß und fest.

Analyse. 4,210 mg S.: 10,92 mg CO_2 u. 4,38 mg H_2O.
$C_{10}H_{19}NO$ ber. 70,94% C u. 11,32% H;
gef. 70,81% C u. 11,64% H.

5. Doppelter Abbau der Säure A.

Das aus 26,4 g C_{10}-Naphtensäure A in 90% Ausbeute d. Th. erhaltene C_9-Amin destillierte bei 77—86°/14 mm (H.M. 78—84°) fast rückstandslos über. $D\ \frac{20}{4} = 0{,}8594$.

Analyse. 0,1354 g S.: 0,3797 g CO_2 u. 0,1630 g H_2O.
0,1436 g S.: 12,6 ccm N_2 bei 23° und 752 mm.
$C_9H_{19}N$ ber. 76,59% C; 13,47% H; 9,93% N;
gef. 76,48% C; 13,47% H; 10,01% N.

Das Pikrat schmolz roh bei 185°, aus viel Wasser umkristallisiert bei 187°. Das Jodmethylat wurde mit 30% Ausbeute d. Th. in fester weißer Form erhalten vom Fp. 246°, der nach einmaligem Umfällen auf 247° stieg.

Analyse. 5,230 mg S.: 3,985 mg AgJ; $C_{12}H_{26}NJ$ ber. 40,80% J;
gef. 41,18% J.

Das bei der ersten Methylierung und Spaltung in 40% Ausbeute d. Th. erhaltene Olefin destillierte bei 140—148° (H.M. 142—145°). $D\ \frac{20}{4} = 0{,}8052$.

Analyse. 0,1174 g S.: 0,3747 g CO_2 u. 0,1356 g H_2O.
C_9H_{16} ber. 87,03% C u. 12,97% H;
gef. 87,04% C u. 12,93% H.

Die tertiäre Base ging in 40% Ausbeute d. Th. bei 200—210° über; ihr Pikrat kam mit Petroläther ölig heraus. $D\ \frac{20}{4} = 0{,}8325$.

Analyse. 0,1035 g S.: 7,4 ccm N_2 bei 21° u. 756 mm

$C_{11}H_{23}N$ ber. 8,28% N; gef. 8,26% N.

Das in 80% Ausbeute d. Th. erhaltene weiße Jodmethylat schmolz bei 244°, nach einmaligem Umfällen mit 90% Ausbeute bei 247°; der Mischschmelzpunkt mit dem Jodmethylat Fp. 247° des primären Amins zeigte keine Depression.

Analyse. 0,0793 g S.: 0,0605 g AgJ; $C_{12}H_{26}NJ$ ber. 40,80% J;

gef. 41,24% J.

Das bei der zweiten Methylierung und Spaltung in 40% Ausbeute d. Th. erhaltene Olefin siedete bei 138—147° (H.M. 140—144°); $D\ \frac{20}{4} = 0{,}8030$. Die Gesamtausbeute an Olefin aus 2 Spaltungen betrug 60% d.Th.

Analyse. 0,0703 g S.: 0,2244 g CO_2 u. 0,0816 g H_2O.

C_9H_{16} ber. 87,03% C u. 12,97% H;

gef. 87,05% C u. 12,99% H.

$n\ \frac{20}{D} = 1{,}4495$. Molekularrefraktion gef. 41,50.

C_9H_{16} ber. 41,10.

Die tertiäre Base ging in 45% Ausbeute d.Th. bei 200—208° über. Ihr Pikrat war ölig. $D\ \frac{20}{4} = 0{,}8308$.

Analyse. 0,0760 g S.: 0,2187 g CO_2 u. 0,0938 g H_2O.

$C_{11}H_{23}N$ ber. 78,01% C u. 13,70% H;

gef. 78,48% C. u. 1831% H.

Das in 65% Ausbeute d.Th. erhaltene Jodmethylat schmolz bei 253°, nach einmaligem Umfällen mit 75% Ausbeute blieb der Schmelzpunkt unverändert. Der Mischschmelzpunkt mit dem Jodmethylat Fp. 247° des primären Amins zeigte keine Depression.

Analyse. 0,0637 g S: 0,0480 g AgJ; $C_{12}H_{26}NJ$ ber. 40,80% J;

gef. 40,73% J.

Bei der Ozonisation von 8,0 g Olefin war zufolge der Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure kein Aldehyd entstanden, weshalb auf die Oxydation mit Sauerstoff verzichtet wurde. Das C_8-Keton destillierte nach einem geringen Vorlauf ab 80° (größtenteils Aether) bei 170—195° (H.M. 180—190°) rückstandslos mit 65% Ausbeute d. Th.; bei wiederholter langsamer Destillation bei 176—180°. $D\ \frac{20}{4} = 0{,}9056$.

Analyse. 0,1602 g S: 0,4469 g CO_2 u. 0,1646 g H_2O.
$C_8H_{14}O$ ber. 76,13% C u. 11,18% H;
gef. 76,08% C u. 11,49% H.
$n_{\frac{4}{4}}^{20} = 1{,}4471$. Molekularrefraktion: $C_8H_{14}O$ ber. 36,95;
gef. 37,17.

Das Semicarbazon aus 0,5 g Keton begann sich langsam als weißer fester Niederschlag auszuscheiden und wurde nach Stehen über Nacht mit reichlich Wasser ausgefällt. Das rohe Semicarbazon (75% Ausbeute d.Th.) schmolz bei 160° (Sintern ab 134°), nach 10-maligem Umkristallisieren mit je etwa 60% Ausbeute aus anfänglich der doppelten, zum Schlusse der 15-fachen Menge Alkohol bei 198%; die beiden letzten Umkristallisationen erhöhten den Schmelzpunkt um 3 bzw. 2°. Die Löslichkeit in siedendem Methanol betrug zuletzt ca. 6—8%.

6. Darstellung von Amidobiuret nach Thiele [31]).

Das nach Schiff [32]) aus 300 g Harnstoff durch termische Zersetzung des Hydrochlorids in 70% Ausbeute erhaltene rohe Biuret wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und gab in 30% Ausbeute d.Th. reines Biuret vom Fp. 192°. Das in 60% Ausbeute d.Th. mit Nitriersäure dargestellte rohe Nitrobiuret vom Fp. 152° wurde ohne Reinigung weiter verarbeitet und ergab nach Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in 80% Ausbeute d.Th. das rohe weiße Benzalamidobiuret vom Fp. 192°, dessen Zersetzung mit Salzsäure das schon recht reine Amidobiuretchlorhydrat vom Fp. 185° in 75% Ausbeute d.Th. lieferte.

Zur Darstellung des Amidobiurets des C_6-Ketons aus der Säure A wurden 0,1 g Keton zur Lösung von 0,25 g Amidobiuretchlorhydrat und 0,2 g Natriumacetat (anhydr.) in 5 ccm Wasser gegeben und mit Methanol homogenisiert. Nach Stehen über Nacht wurde mit Wasser ausgefällt, der weiße feste Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Kodensationsprodukt (70% Ausbeute d. Th.) schmolz bei 151° (Sintern ab 148°), nach 2-maligem Umkristallisieren aus der doppelten Menge Alkohol mit je 30% Ausbeute bei 158°.

[31]) A. 303,100. (1898).
[32]) A. 299,231. (1898).

7. Isolierung der Ketone α und β.

Ohne Ausfällen der Mutterlauge ergab das C_8-Keton Kp. 176—180° in 60% Ausbeute d. Th. ein rohes Semicarbazon vom Fp. 162° (Sintern ab 155°), der nach 4-maligem Umkristallisieren aus Alkohol mit 40% Ausbeute auf 182° stieg.

Analyse. 4,910 mg S.: 10,545 CO_2 u. 4,060 mg H^2O.
$C_9H_{17}N_3O$ ber. 58,95% C u. 9,36% H;
gef. 58,57% C. u. 9,25% H.

Dieses Semicarbazon α wurde mit 2 Mol 10%iger Oxalsäure auf dem Wasserbade unter Rückfluß verseift. Nach kurzer Zeit begann die Zersetzung des Semicarbazons, worauf das Keton α mit Wasserdampf abgeblasen wurde; es destillierte bei 178—182°/745 mm in 80% Ausbeute über.

Analyse. 4,220 mg S.: 11,80 mg CO_2 u. 4,11 mg H_2O.
$C_8H_{14}O$ ber. 76,13% C u. 11,18% H;
gef. 76,26% C u. 10,88% H.

Zur Darstellung der Di-p-nitrobenzylidenverbindung wurden 0,023 g Keton zur Lösung von 0,070 g (2,2 Mol) p-Nitrobenzaldehyd in 2,5 ccm abs. Aethanol gegeben und ein Tropfen 2 n Natronlauge zugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkelrot und schied langsam gelbrote Kristalle ab, die nach 4-tägigem Stehen abfiltriert wurden. Erhalten 10 mg vom Fp. 158°, der nach einmal Umkristallisieren aus Benzol auf 168° (Sintern ab 155°) stieg; die Substanz war jetzt gelb.

Analyse. 2,675 mg S.: 6,530 mg CO_2 u. 1,260 mg H_2O.
$C_{22}H_{20}O_5N_2$ ber. 67,31% C u. 5,14% H;
gef. 66,57% C u. 5,27% H.

Durch Aufarbeitung der Mutterlauge des Semicarbazons wurde noch mit 25% Ausbeute d. Th. das Semicarbazon β vom Fp. 135° (Sintern ab 127°), erhalten, der nach 9-maligem Umkristallisieren mit je etwa 60% Ausbeute aus anfänglich der doppelten, gegen Schluß der 25-fachen Menge Aethanol und Methanol auf 186° stieg, wo er konstant war. Die Löslichkeit in siedendem Methanol betrug zuletzt 4%.

Analyse. 3,045 mg S: 6,530 mg CO_2 u. 2,535 mg H_2O.
$C_9H_{17}N_3O$ ber. 58,95% C u. 9,36% H;
gef. 58,49% C u. 9,32% H.

8. Doppelter Abbau der Säure B.

Das aus 45 g C_{10}-Naphtensäuren B in 90% Ausbeute d. Th. erhaltene Amin ging bei 75—88°/13 mm über. $D\frac{20}{4} = 0{,}8639$.

Analyse. 0,0933 g S.: 0,2204 g CO_2 u. 0,1120 g H_2O.

$C_9H_{19}N$ ber. 76,59% C u. 13,47% H;

gef. 76,13% C u. 13,43% H.

Das Pikrat schmolz roh bei 172°, aus viel Wasser umkristallisiert bei 176°. Das Jodmethylat (60% Ausbeute d. Th.) schmolz roh bei 225°, nach 2-maligem Umfällen mit 60% Ausbeute bei 228°.

Bei der ersten Methylierung und Spaltung wurde in 35% Ausbeute d. Th. ein Olefin vom Kp. 135—160° erhalten. $D\frac{20}{4} = 0{,}8060$.

Analyse. 0,1518 g S.: 0,4824 g CO_2 u. 0,1744 g H_2O.

C_9H_{16} ber. 87,03% C u. 12,97% H;

gef. 86,67% C u. 12,86% H.

$n\frac{20}{D} = 1{,}4506$. Molekularrefraktion: C_9H_{16} ber. 41,10;

gef. 41,44.

Die tertiäre Base ging in 50% Ausbeute d. Th. bei 198—215° über. Ihr Pikrat kam mit Petroläther ölig heraus. $D\frac{20}{4} = 0{,}8323$.

Analyse. 0,1053 g S.: 0,3014 g CO_2 u. 0,1271 g H_2O.

$C_{11}H_{23}N$ ber. 78,01% C u. 13,70% H;

gef. 78,06% C u. 13,51% H.

Das Jodmethylat der tertiären Base, (50% Ausbeute d. Th.) erhalten, schmolz roh bei 243°.

Bei der zweiten Methylierung und Spaltung wurde in 32% Ausbeute d. Th. ein Olefin vom Kp. 135—160° erhalten. $D\frac{20}{4} = 0{,}8071$.

Analyse. 0,1499 g S.: 0,4756 g CO_2 u. 0,1709 g H_2O.

C_9H_{16} ber. 87,03% C u. 12,97% H;

gef. 86,53% C u. 12,76% H.

Die tertiäre Base ging in 54% Ausbeute d. Th. bei 197—212° über. Ihr Pikrat war ölig. $D\frac{20}{4} = 0{,}8349$.

Analyse. 0,1802 g S.: 0,5138 g CO_2 u. 0,2178 g H_2O.

$C_{11}H_{23}N$ ber. 78,01% C u. 13,70% H;

gef. 77,76% C u. 13,56% H.

Das Jodmethylat der tertiären Base (50% Ausbeute d. Th.), schmolz roh bei 249°.

Bei der dritten Methylierung und Spaltung wurde in 28% Ausbeute d. Th. ein Olefin vom Kp. 138—160° erhalten. $D\frac{20}{4} = 0{,}8103$.

Analyse. 0,1312 g S.: 0,4159 g CO_2 u. 0,1532 g H_2O.
C_9H_{16} ber. 87,03% C u. 12,97% H;
gef. 86,46% C u. 13,07% H.

Die Gesamtausbeute an Olefin aus 3 Spaltungen betrug 60% d. Th.

Die tertiäre Base ging in 53% Ausbeute d. Th. bei 200—214° über. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}8381$.

Analyse. 0,1355 g S.: 0,3884 g CO_2 u. 0,1647 g H_2O.
$C_{11}H_{23}N$ ber. 78,01% C u. 13,70% H;
gef. 78,17% C u. 13,60% H.

Das Pikrat war ölig. Das Jodmethylat (80% Ausbeute d. Th.) schmolz roh bei 250°.

Bei der Ozonisation von 14,5 g Olefin war zufolge der Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure reichlich Aldehyd entstanden. Nach der O_2-Oxydation wurde das Keton B in 72% Ausbeute d. Th. vom Kp. 170—210° (H.M. 179—190°) erhalten. Der Destillationsrückstand betrug etwa 0,1 g braunes dickes Oel. Da das Keton B mit fuchsinschwefliger Säure noch schwache Aldehydreaktion zeigte, wurde es nochmals mit Sauerstoff oxydiert, und ging dann aldehydfrei in 90% Ausbeute rückstandslos bei 175—200° (H.M. 180—190°) über. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}9080$.

Analyse. 0,1567 g S.: 0,4362 g CO_2 u. 0,1572 g H_2O.
$C_8H_{14}O$ ber. 76,13% C u. 11,18% H;
gef. 75,92 % C u. 11,23% H.

Die nach der ersten Sauerstoffoxydation durch Ausschütteln mit Sodalösung erhaltene Säure ging in 4% Ausbeute d. Th. bei 125—150°/15 mm als gelbliches mittelbewegliches Oel von schwachem brenzlichem Geruch fast rückstandslos über. Die Menge der nach der zweiten Sauerstoffoxydation erhaltenen Säure war unbedeutend.

Aus 7,5 g C_8-Keton B wurde ohne Aufarbeitung der Mutterlauge die rohe Semicarbazonfraktion 1 in 65% Ausbeute d. Th. in fester Form vom Fp. 156° (Sintern ab 150°) erhalten. Durch Aufarbeiten der Mutterlauge wurden noch in 10% Ausbeute d. Th. eine feste Fraktion 2 vom Fp. 132° (Sintern ab 123°) und eine feste Fraktion 3 vom Fp. 120° (Sintern ab 111°) in 7% Ausbeute d. Th. isoliert.

Diese 3 Semicarbazonfraktionen wurden gemeinsam mit den Semicarbazonfraktionen des Abbaues der Säure C aufgearbeitet.

9. Doppelter Abbau der Säure C.

Das aus 168 g C_{10}-Naphtensäure C in 94% Ausbeute d. Th. erhaltene Amin ging bei 70—90%/13 mm (H.M. 75—85°) über. $D\frac{20}{4} = 0{,}8610$.

Analyse. 0,1105 g S.: 0,3090 g CO_2 u. 0,1331 g H_2O.

$C_9H_{19}N$ ber. 76,59% C u. 13,48% H;

gef. 76,27% C u. 13,48% H.

Das Pikrat schmolz roh bei 165°, aus viel Wasser umkristallisiert bei 168°. Das gelbliche feste Jodmethylat (80% Ausbeute d. Th.) schmolz roh bei 225°, nach 2-maligem Umfällen mit 60% Ausbeute bei 236°.

Bei der ersten Methylierung und Spaltung wurde in 38% Ausbeute d. Th. ein Olefin vom Kp. 130—165° erhalten. $D\frac{20}{4} = 0{,}7992$.

Analyse. 0,1013 g S.: 0,3218 g CO_2 u. 0,1164 g H_2O.

C_9H_{16} ber. 87,03% C u. 12,97% H;

gef. 86,64% C u. 12,86% H.

$n\frac{20}{D} = 1{,}4472$. Molekularrefraktion: C_9H_{16} ber. 41,10;

gef. 41,51.

Die tertiäre Base ging in 48% Ausbeute d. Th. bei 200—220° über. Ihr Pikrat kam mit Petroläther ölig heraus. $D\frac{20}{4} = 0{,}8340$.

Analyse. 0,0718 g S.: 0,2057 g CO_2 u. 0,0853 g H_2O.

$C_{11}H_{23}N$ ber. 78,01% C u. 13,70% H;

gef. 78,13% C u. 13,61% H.

Das weiße Jodmethylat (50% Ausbeute d. Th.) schmolz roh bei 245°.

Bei der zweiten Methylierung und Spaltung wurde in 31% Ausbeute d. Th. ein Olefin vom Kp. 135—165° erhalten. $D\frac{20}{4} = 0{,}8039$.

Analyse. 0,1514 g S.: 0,4807 g CO_2 u. 0,1752 g H_2O.

C_9H_{16} ber. 87,03% C u. 12,97% H;

gef. 86,60% C u. 12,95%.

Die tertiäre Base ging in 59% Ausbeute d. Th. bei 200—220° über; ihr Pikrat war ölig. $D\frac{20}{4} = 0{,}8364$.

Analyse. 0,1306 g S.: 0,3737 g CO_2 u. 0,1586 g H_2O.

$C_{11}H_{23}N$ ber. 78,01% C u. 13,70% H;

gef. 78,04% C u. 13,59% H.

Das Jodmetylat (65% Ausbeute d. Th.) schmolz roh bei 253°.

Bei der dritten Methylierung und Spaltung wurde in 25% Ausbeute d. Th. ein Olefin vom Kp. 138—158° erhalten. Die Gesamtausbeute des Olefins aus 3 Spaltungen betrug 60% d. Th. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}8074$.

Analyse. 0,1245 g S.: 0,3970 g CO_2 u. 0,1437 g H_2O.

C_9H_{16} ber. 87,03% C u. 12,97% H;
gef. 86,97% C u. 12,92% H.

Die tertiäre Base ging in 63% Ausbeute d. Th. bei 193—216° über. Ihr Pikrat war ölig. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}8413$.

Analyse. 0,1349 g S.: 0,3855 g CO_2 u. 0,1653 g H_2O.

$C_{11}H_{23}N$ ber. 78,01% C u. 13,70% H;
gef. 77,94% C u. 13,71% H.

Das Jodmethylat (80% Ausbeute d. Th.) schmolz roh bei 254°.

Bei der Ozonisation von 67,7 g C_9-Olefin wurde nach Sauerstoffoxydation das C_8-Keton C in 55% Ausbeute d. Th. vom Kp. 170—210 (H.M. 175—200°) erhalten; aus seinem Rückstand noch in 11% Ausbeute eine hochsiedende neutrale Fraktion als gelbliches, schwer bewegliches, nur schwach riechendes Oel vom Kp. 215—275° und 100—230°/0,6 mm mit geringem Rückstand. Da das Keton C noch aldehydhaltig war, wurde es zur Reinigung nochmals oxydiert und ging dann aldehydfrei in 85% Ausbeute rückstandslos bei 170—205° (H.M. 175—195°) über. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}9021$.

Analyse. 0,2013 g S.: 0,5598 g CO_2 u. 0,2038 g H_2O.

$C_8H_{14}O$ ber. 76,13% C u. 11,18% H;
gef. 75,84% C u. 11,33% H.

Die nach der ersten Sauerstoffoxydation erhaltene C_8-Säure ging in 11% Ausbeute d. Th. bei 130—155°/20 mm (H.M. 138—142°) als mittelbewegliches Oel von fettigem Geruch über. Bei der Destillation des Rückstandes ging bei 110—200°/0,5 mm (H.M. 155—200°) noch ein zähes geruchloses Oel in 7% Ausbeute fast rückstandslos über.

Die nach der zweiten Sauerstoffoxydation erhaltene C_8-Säure von fettigem Geruch ging in 3% Ausbeute d. Th. bei 130—170°/20 mm fast rückstandslos über. Die Gesamtausbeute an C_8-Säure betrug 14% d. Th. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}9940$.

Analyse der C_8-Säure. 0,1727 g S.: 0,4224 g CO_2 u. 0,1539 g H_2O.

$C_8H_{14}O_2$ ber. 67,56% C u. 9,93% H;
gef. 66,71% C u. 9,97% H.

Aus 30,0 g C_8-Keton wurde ohne Aufarbeitung der Mutterlauge das rohe feste Semicarbazon 1 in 50% Ausbeute d. Th. vom Fp. 144° (Sintern ab 136°) erhalten. Durch Aufarbeitung der Mutterlauge wurde zunächst noch in 10% Ausbeute d. Th. eine feste Semicarbazonfraktion 2 vom Fp. 118° (Sintern ab 110°) und schließlich noch in 6% Ausbeute d. Th. eine feste Semicarbazonfraktion 3 vom Fp. 105° (Sintern ab 95°) isoliert.

10. Isolierung des Ketons γ aus den Ketonen B + C.

Aus der Semicarbazonfraktion 1 Fp. 144° des Ketons C wurde nach 2-maligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol mit 80% Ausbeute ein Semicarbazon vom Fp. 153° (Sintern ab 141°) erhalten. Dieses wurde mit der Semicarbazonfraktion 1 Fp. 156° des Ketons B, mit welcher im Mischschmelzpunkt keine Depression stattfand, vereinigt und ergab nach 6-maligem Umkristallisieren aus abwechselnd 50%igem Alkohol, Methanol, Alkohol und Essigester in 20% Ausbeute (= 10% Ausbeute d. Th. der gesamten beiden Rohketone B+C) das Semicarbazon γ vom konstanten Fp. 181°. Es löst sich in der Hitze in der 5-fachen Menge Methanol und Aethanol, in der 6-fachen Menge 50%igem Aethanol und in der 13-fachen Menge Essigester.

Analyse. 0,1310 g S.: 0,2837 g CO_2 u. 0,1110 g H_2O.
$C_9H_{17}N_3O$ ber. 58,95% C. u. 9,36% H.;
gef. 59,06% C u. 9,48% H.

Das aus dem Semicarbazon γ Fp. 181° erhaltene Keton γ von menthonartigem Geruch ging bei 183—189° (H.M. 184—188°, corr. 188—192°/756 mm) über. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}9111$.

Analyse. 0,0928 g S.: 0,2587 g CO_2 u. 0,0925 g H_2O.
$C_8H_{14}O$ ber. 76,13% C u. 11,18% H;
gef. 76,03% C u. 11,15% H.

$n\,\frac{20}{D} = 1{,}4498$. Molekularrefraktion $C_8H_{14}O$ ber. 36,95;
gef. 37,18.

Bei der Kondensation des Ketons mit p-Nitrobenzaldehyd schieden sich nach 60 Stunden wenig rote Kristalle aus vom Fp. 160° (Sintern ab 120°), der nach 3-maligem Umfällen aus Benzol/Petroläther mit je 50% Ausbeute auf 190° (Sintern ab 180°) stieg. Die rote Substanz ist der Analyse nach jedoch weder die Di-, noch die Mono-p-nitrobenzylidenverbindung.

Analyse. 4,130 mg S.: 9,76 mg CO_2 u. 2,26 mg H_2O.
$C_{22}H_{20}O_5N_2$ ber. 67,31 % C u. 5,14% H;
$C_{15}H_{17}O_3N$ ber. 74,01% C u. 7,05% H.
gef. 64,45% C u. 6,15% H.

Das p-Nitrophenylhydrazon, aus 0,5 g Keton mit der Lösung von 0,9 g (1,5 Mol) p-Nitrophenylhydrazin in 27 ccm 40%iger Essigsäure bereitet, kam nach Stehen über Nacht aus der roten Lösung als rotes Oel heraus, das durch Abküklen nicht zum Erstarren zu bringen war.

Das Oxim des Ketons γ, mit der Lösung von 1,35 Mol Hydroxylaminchlorhydrat und 1,35 Mol Natriumacetat (anhydr.) in wenig Wasser und homogenisieren mit abs. Methanol dargestellt, schied sich nach dem Stehen über Nacht als farbloses Oel ab, das nach Zugabe von Wasser ausgeäthert wurde. Es ging bei 115—120°/12 mm in 90% Ausbeute d. Th. als dickes, nichterstarrendes Oel von schwachem angenehmen Geruch über.

11. *Isolierung des Trimethylcyclopentanons aus den Ketonen B+C.*

Die Semicarbazonfraktion 2 Fp. 118° des Ketons C und die Semicarbazonfraktion 2 Fp. 132° des Ketons B wurden gemeinsam verseift; das Keton ging in 80% Ausbeute d. Th. bei 172—185° (H.M. 175—180°) über.

Analyse. 0,1367 g S.: 0,3813 g CO_2 u. 0,1394 g H_2O.
$C_8H_{14}O$ ber. 76,13% C u. 11,18% H;
gef. 76,07% C u. 11,41% H.

$D\frac{20}{4} = 0{,}8929$; $n\frac{20}{D} = 1{,}4441$.

Aus diesem Keton wurde ohne Aufarbeitung der Mutterlauge in 70% Ausbeute d. Th. ein festes Rohsemicarbazon erhalten vom Fp. 118° (Sintern ab 112°), der nach 13-maligem Umkristallisieren mit je 80% Ausbeute aus abwechselnd wenig 50%igem Alkohol, Methanol, Aethanol und Essigester bei 164° konstant war. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des Trimethylcyclopentanons zeigte keine Depression.

Die Semicarbazonfraktion 3 Fp. 105° des Ketons C und die Semicarbazonfraktion 3 Fp. 120° des Ketons B wurden gemeinsam verseift; das Keton siedete bei 172—190° (H.M. 177—185°).

Analyse. 0,1297 g S.: 0,3611 g CO_2 u. 0,1324 g H_2O.
$C_8H_{14}O$ ber. 76,13% C u. 11,18% H;
gef. 75,93% C u. 11,42% H.

$D\frac{20}{4} = 0{,}8897$. $n\frac{20}{D} = 1{,}4419$.

12. Doppelter Abbau der Gesamt-C_{10}-Säure.

Das aus 705 g C_{10}-Naphtensäure Kp. 148—160°/12 mm erhaltene Amin ging bei 70—95°/12 mm (H.M. 75—90°) in 90% Ausbeute d. Th. mit geringem Rückstand über. $D\frac{20}{4} = 0{,}8602$.

Analyse. 0,1104 g S.: 0,3090 g CO_2 u. 0,1331 g H_2O;
0,1422 g S.: 12,6 ccm N_2 bei 22° u. 759 mm.
$C_9H_{19}N$ ber. 76,59% C; 13,48% H; 9,93% N.
gef. 76,33% C; 13,49% H; 10,13% N.

Das Pikrat schmolz roh bei 167°, aus viel Wasser umkristallisiert bei 173°. Das gelbliche feste Jodmethylat (55% Ausbeute d. Th.) schmolz roh bei 233°, nach einmaligem Umfällen mit 60% Ausbeute bei 235%.

Bei der ersten Methylierung und Spaltung wurde in 32% Ausbeute d. Th. ein Olefin vom Kp. 130—162° (H.M. 132—155°) erhalten. $D\frac{20}{4} = 0{,}8061$.

Analyse. 0,1299 g S.: 0,4122 g CO_2 u. 0,1517 g H_2O.
C_9H_{16} ber. 87,03% C u. 12,97% H;
gef. 86,55% C u. 13,07% H.

$n\frac{20}{D} = 1{,}4507$. Molekularrefraktion ber. 41,10, gef. 41,40.

Die tertiäre Base ging in 40% Ausbeute d. Th. bei 195—220° (H.M. 200—215°) über; ihr Pikrat war ölig. Das weiße Jodmethylat (50% Ausbeute d. Th.) schmolz roh bei 244°. $D\frac{20}{4} = 0{,}8332$.

Analyse. 0,0725 g S.: 0,2077 g CO_2 u. 0,0861 g H_2O.
$C_{11}H_{23}N$ ber. 78,01% C u. 13,70% H;
gef. 78,12% C u. 13,60% H.

Bei der zweiten Methylierung und Spaltung wurde in 26% Ausbeute d. Th. ein Olefin vom Kp. 130—162° (H.M. 133—157°) erhalten. $D\frac{20}{4} = 0{,}8023$.

Die tertiäre Base ging in 60% Ausbeute d. Th. bei 195—225° (H.M. 205—220) über; ihr Pikrat war ölig. $D\frac{20}{4} = 0{,}8381$.

Das Jodmethylat der tertiären Base (55% Ausbeute d. Th.) schmolz roh bei 252°.

Bei der dritten Methylierung und Spaltung wurde in 24% Ausbeute d. Th. ein Olefin vom Kp. 130—163° (H.M. 133—160° erhalten; $D\,\frac{20}{4} = 0{,}8090$. Die Gesamtausbeute an Olefin aus 3 Spaltungen betrug 50% d. Th.

Die tertiäre Base ging in 62% Ausbeute d. Th. bei 198—225° (H.M. 205—220°) rückstandslos über; ihr Pikrat war ölig. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}8429$.

Ozonisation des Olefins und Sauerstoffoxydation des Keton-Aldehydgemisches gaben das C_8-Keton von menthonartigem Geruch in 40% Ausbeute vom Kp. 160—205°; der Rückstand betrug 15 g dunkles, dickes Oel von schwachem menthonartigem Geruch. Da das C_8-Keton noch die Aldehydreaktion zeigte, wurde es nochmals oxydiert und ging dann mit 85% Ausbeute aldehydfrei mit 7 g dunklem dicköligem, schwach menthonartig riechendem Rückstand über. Die Gesamtmenge des neutralen Rückstandes betrug 11% des Olefins. Bei der letzten Destillation wurde das Keton in 2 Fraktionen zerlegt: Fraktion I 170—185° (40 g) und Fraktion II 185—200° (28 g).

Analyse von Fraktion I. 0,1091 g S.: 0,3025 g CO_2 u. 0,1078 g H_2O.

$C_8H_{14}O$ ber. 76,13% C u. 11,18% H;
gef. 76,38% C u. 11,15% H.

$D\,\frac{20}{4} = 0{,}9003$.

Analyse von Fraktion II. 0,1069 g S.: 0,2965 g CO_2 u. 0,1078 g H_2O.

gef. 75,63% C u. 11,29% H.

$D\,\frac{20}{4} = 0{,}9100$.

Die nach der ersten und zweiten Sauerstoffoxydation erhaltenen sauren Oxydationsprodukte ergaben in 13% Ausbeute d. Th. die C_8-Säure vom Kp. 130—175°/20 mm und von schwachem fettigen Geruch. Aus dem Rückstand der C_8-Säure wurde bei 175—250°/20 mm noch in 11% Ausbeute ein gelbes, dickes Oel von schwach brenzlichem Geruch erhalten, mit etwa 3 g dunklem Oel als Rückstand. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}9922$.

Analyse der Säure Kp. 130—175°/20 mm. 0,1346 g S.: 0,3325 g CO_2 u. 0,1207 H_2O.

$C_8H_{14}O_2$ ber. 67,56% C u. 9,93% H;
gef. 67,37% C u. 10,03% H.

13. Isolierung des Ketons γ aus dem Keton der Gesamt-C_{10}-Säure.

Aus der Ketonfraktion I wurde in 80% Ausbeute d. Th. ein festes Semicarbazon vom Rohschmelzpunkt 130° (Sintern ab 115°) erhalten, aus der Ketonfraktion II in 70% Ausbeute d. Th. ein festes Semicarbazon vom Rohschmelzpunkt 125° (Sintern ab 110°). Da diese beiden Semicarbazone im Mischschmelzpunkt keine Depression gaben, wurden sie vereinigt und lieferten nach 12-maligem Umkristallisieren mit 7% Ausbeute aus abwechselnd Methanol, Aethanol und Essigester ein konstant bei 180° schmelzendes Semicarbazon, das beim Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des Ketons γ keine Depression zeigte und die gleichen Löslichkeiten besaß.

Analyse. 0,1180 g S.: 0,2548 g CO_2 u. 0,0973 g H_2O.

$C_9H_{17}ON_3$ ber. 58,97% C u. 9,36% H;

gef. 58,92% C u. 9,22% H.

Das aus diesem Semicarbazon erhaltene Keton ging bei 183—190° (H.M. 185—189° corr. 187—191°/760 mm) über; $D\,\frac{20}{4} = 0{,}9091$. Die Ausbeute des Ketons γ auf das gesamte Rohketon beträgt 5%.

14. Isolierung des Trimethylcyclopentanons aus dem Keton der Gesamtsäure.

Die Mutterlaugen der Isolierung des Semicarbazons γ wurden vereinigt verseift und das in 85% Ausbeute d. Th. erhaltene Keton (= 60% des Gesamtketons) vom Kp. 160—205° durch 2-malige fraktionierte Destillation in einen sehr geringen Vorlauf ab 160°, in die Hauptfraktion 168—184° (60% Ausbeute) und in einen 35% betragenden Rückstand zerlegt. Aus der Hauptfraktion wurde mit 80% Ausbeute d. Th. ein festes Semicarbazon vom Fp. 132° (Sintern ab 120°) erhalten, das nach 3-maligem Umkristallisieren mit 40% Ausbeute aus anfangs der 1½-fachen, zuletzt der 3-fachen Menge Methanol bei 157° schmolz. Es zeigte mit dem Semicarbazon des Trimethylcyclopentanons keine Depression.

Das aus dem Semicarbazon Fp. 157° erhaltene Keton siedete bei 174—179°; $D\,\frac{20}{4} = 0{,}8932$. Die Ausbeute beträgt 11% des gesamten Rohketons.

F. Ureide der C_{12}-Säuren.

1. Ureid der C_{12}-Säure aus dem C_{10}-Naphtenylmalonester B.

17,5 g C_{10}-Naphtenylmalonester B Kp. 180—186°/12 mm wurden mit 50%iger Kalilauge verseift und die Dicarbonsäure, ein

zähes Oel, im Vacuum decarboxyliert. Die C_{10}-Naphtenylessigsäure ging bei wiederholter Destillation mit 90% Ausbeute d. Th. als mittelbewegliches Oel von Naphtensäuregeruch bei 163—178°/12 mm (H.M. 165—171°) rückstandslos über. $D\,\frac{20}{4} = 0{,}9543$.

Analyse. 0,1180 g S.: 0,3129 g CO_2 u. 0,1181 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_2$ ber. 72,65% C u. 11,19% H;

gef. 72,39% C u. 11,21% H.

Aus dem Säurechlorid (Kp. 130—140°/15 mm) wurde das Ureid vom Fp. 148° in 95% Ausbeute d. Th. erhalten. Nach 15maligem Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt — zuletzt sehr langsam — auf 178°. Die Loslöslichkeiten (in sied. Alkohol) fielen von 41% auf 8%; die Differenzen Kristallisat/Mutterlauge verringerten sich von 48° auf 13°.

Analyse. 0,1462 g S.: 0,3483 g CO_2 u. 0,1313 g H_2O.

$C_{13}H_{24}O_2N_2$ ber. 64,95% C u. 10,07% H;

gef. 64,97% C u. 10,05% H.

2. Ureid der gereinigten C_{10}-Naphtenylessigsäure Kp. 165—170°/12 mm.

Aus dem C_{10}-Naphtenylacetylchlorid Kp. 128—133°/12 mm wurde das Ureid mit 98% Ausbeute d. Th. vom Fp. 176° erhalten, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus der 10 bezw. 13-fachen Menge Alkohol mit 80% Ausbeute auf 179° stieg. Die Mutterlauge aus der zweiten Umkristallisation schmolz bei 164°. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch 16-maliges Umkristallisieren gewonnenen Ureid Fp. 178° aus der Gesamt-C_{10}-Naphtenylessigsäure zeigte keine Depression.

Analyse. 0,0268 g S.: 0,0636 g CO_2 u. 0,0230 g H_2O.

$C_{13}H_{24}O_2N_2$ ber. 64,95% C u. 10,07% H;

gef. 64,72% C u. 9,60% H.

G. 5,5 Naphtenylbrompropenylbarbitursäuren.

1. 5,5 C_{10}-Naphtenylbrompropenylbarbitursäure.

a. aus der C_{10}-Naphtenylbarbitursäure Fp. 202°.

10 g C_{10}-Naphtenylbarbitursäure wurden in 1 Mol 2 n Natronlauge unter Zugabe von viel Wasser gelöst und mit 1,5 Mol Brompropenylbromid unter Rühren und Erhitzen auf dem Wasserbade in einer Stunde umgesetzt (Ansäuern einer filtrierten Probe). Das

ölige Reaktionsprodukt erstarrte beim Abkühlen und wurde durch Ausäthern seiner alkalischen Lösung vom überschüssigen Brompropenylbromid befreit. Das aus der alkalische Lösung mit Salzsäure ausgeschiedene und auf Ton abgepreßte, gelbe, etwas klebrige Rohprodukt (56% Ausbeute d. Th.) schmolz bei 80°; es war in Wasser unlöslich, in Aether, Aethanol, Eisessig, Aceton und Essigester leicht löslich.

Brombestimmung. 0,1727 g S.: 0,0868 g AgBr (Carius)
$C_{17}H_{25}N_2O_3Br$ ber. 20,75% Br; gef. 21,39% Br.

Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt in verd. Natronlauge gelöst und mit Tierkohle geschüttelt: es schmolz jetzt bei 82°, Ausbeute 90%.

Brombestimmung. 0,1823 g S.: 0,0894 g AgBr (Carius)
$C_{17}H_{25}N_2O_3Br$ ber. 20,75% Br; gef. 20,87% Br.

b. Aus der C_{10}-Naphtenylbarbitursäure Fp. 221°.

Das aus 0,8 g Barbitursäure erhaltene, auch in der Hitze feste Reaktionsprodukt schmolz nach Reinigung mit Tierkohle bei 154°. Das feste weiße Pulver (Ausbeute 80% d. Th.) war in 2 n Natronlauge leichter löslich als das Produkt a und schmolz nach nochmaliger Reinigung mit Tierkohle bei 160°.

Brombestimmung. 7,980 mg S.: 3,805 mg AgBr (Carius)
$C_{17}H_{25}N_2O_3Br$. ber. 20,75% Br; gef. 20,30% Br.

c. Aus der C_{10}-Naphtenylbarbitursäure Fp. 176°.

Aus der Barbitursäure Fp. 176° war ein in der Hitze öliges, in der Kälte klebriges Reaktionsprodukt entstanden, das nach Reinigung mit Tierkohle bei 65° schmolz (91% Ausbeute d. Th.).

Brombestimmung. 0,2741 g S.: 0,1368 g AgBr (Carius)
$C_{17}H_{25}O_3N_2Br$ ber. 20,75% Br; gef. 21,24% Br.

2. 5,5 C_{14}-Naphtenylbrompropenylbarbitursäure.

30,4 g $C_{14}H_{24}O_2$-Säure Kp. 190—211/11 mm wurden mit Alkohol und Chlorwasserstoff verestert; der Ester (91% Ausbeute d. Th.) ging als mittelbewegliches angenehm riechendes Oel bei 155—200°/11 mm (H.M. 160—180°) über.

Analyse. 0,1242 g S.: 0,3487 g CO_2 u. 0,1250 g H_2O.
$C_{16}H_{28}O_2$ ber. 76,13% C u. 11,19% H;
gef. 76,57% C u. 11,26% H.

Der mit Natrium und Alkohol dargestellte amylartig riechende Alkohol (80% Ausbeute d. Th.) ging bei 145—180°/11 mm (H.M. 150—165°) über.

Analyse. 0,1232 g S.: 0,3589 g CO_2 u. 0,1378 g H_2O.

$C_{14}H_{26}O$ ber. 79,92% C u. 12,47% H;

gef. 79,45% C u. 12,52% H.

Die in 17% Ausbeute d. Th. zurück erhaltene Säure destillierte unverändert bei 185—212°/11 mm (H.M. 190—205°) über.

Umsetzung des Alkohols mit 4,5 Mol 66%iger Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr (4 Stunden bei 125°) lieferte das Bromid in 85% Ausbeute d. Th. als angenehm riechende Flüssigkeit vom Kp. 148—185°/11 mm (H.M. 155—180°).

Brombestimmung. 0,2837 g S.: 0,1973 g AgBr (Carius)

$C_{14}H_{25}Br$ ber. 29,26% Br; gef. 29,60% Br.

Durch Umsetzung mit 1 Mol Natriumäthylat und 2 Mol Malonester wurde nach einem geringen Vorlauf ab 83°/12 mm (Malonester) und nach einem geringen Zwischenlauf 115—205°/12 mm (Bromid) schließlich bei 170—220°/0,5 mm (H.M. 190—210°) der C_{14}-Naphtenylmalonester von schwachem angenehmen Geruch in 78% Ausbeute d. Th. erhalten; der Rückstand war gering.

Analyse. 0,1062 g S.: 0,2769 g CO_2 u. 0,1004 g H_2O.

$C_{21}H_{36}O_4$ ber. 71,53% C u. 10,38% H;

gef. 71,11% C u. 10,58% H.

Die mit 3 Mol Natriumäthylat und 1,5 Mol Harnstoff im Rohr bei 107° erhaltene, farblose, feste C_{14}-Naphtenylbarbitursäure (85% Ausbeute d. Th.) schmolz bei 150°, nach 20-maligem Umkristallisieren aus Aethanol noch nicht ganz konstant bei 244°; Die Löslichkeit und Ausbeuten sind die gleichen wie bei der C_{10}-Naphtenylbarbitursäure.

Analyse. 0,1299 g S.: 0,3202 g CO_2 u. 0,1043 g H_2O.

$C_{18}H_{28}O_3N_2$ ber. 67,46% C u. 8,81% H;

gef. 67,23% C u. 8,98% H.

Das aus einer C_{14}-Naphtenylbarbitursäure Fp. 141° durch Einwirkung von Brompropenylbromid erhaltene, in der Hitze ölige Reaktionsprodukt erstarrte beim Abkühlen nicht und konnte auch nicht mit Tierkohle gereinigt werden, da es in Natronlauge fast unlöslich war. Die Reinigung in den üblichen Lösungsmitteln war ebenfalls ergebnislos.

H. Synthese der Trimethylcyclopentylessigsäure.

1. β-Oxytrimethylcyclopentylessigsäureäthylester.

Nach Auwers[33]) wurden 7,5 g Trimethylcyclopentanon Kp. 174—179° zu 1,2 Mol Bromessigester in 30 ccm Benzol und 4,7 g (Th.) Zinkspänen unter vorsichtigem Anwärmen umgesetzt. Nach wenigen Minuten begann unter lebhaftem Aufsieden und Trübung der Flüssigkeit, die Reaktion, die durch Kühlung gemäßigt wurde. Zur fast völligen Auflösung des Zinks wurde noch 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht und das Reaktionsprodukt mit 2 n Schwefelsäure und mit Soda ausgeschüttelt. Bei der Fraktionierung (15 mm) ging nach einem geringem Vorlauf ab 60° (Benzol und Bromessigester) der Oxyester als angenehm richendes Oel bei 136—144° in 75% Ausbeute d. Th. über. Der Rückstand war gering. $D\frac{20}{4}$ = 0,9813.

Analyse. 0,1520 g S.: 0,3764 g CO_2 u. 0,1425 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_3$ ber. 67,23% C u. 10,36% H;

gef. 67,52% C u. 10,49% H.

2. Trimethylcyclopentenylessigsäureäthylester.

9,3 g Oxyester wurden mit 50 g Kaliumbisulfat unter Rückfluß 5 Stunden im Oelbade auf 150° erhitzt. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Bei 13 mm fraktioniert, ging als 1. Fraktion der ungesättigte Ester von angenehmem Geruch bei 110—135° (H.M. 110—125°) in 60% Ausbeute d. Th. über. Bis 160° folgte als Nachlauf ein gelbliches, mittelbewegliches Oel von unangenehmem Geruch in 16% Ausbeute. Der Rückstand war unbedeutend. Bei noch maliger Fraktionierung ging der ungesättigte Ester bei 112—120°/13 mm in 90% Ausbeute über. $D\frac{20}{4}$ = 0,9444.

Analyse. 0,1993 g S.: 0,5335 g CO_2 u. 0,1829 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O$ ber. 73,39% C u. 10,28% H;

gef. 73,01% C u. 10,27% H.

$n\frac{20}{D}$ = 1,4591. Molekularrefraktion: $C_{12}H_{20}O_2$ ber. 56,60;

gef. 56,80.

3. Trimethylcyclopentylessigsäureäthylester.

4,3 g ungesättigter Ester, mit dem in üblicher Weise bereiteten Pd-Tierkohle-Katalysator und 30 ccm abs. Methanol über Wasser-

[33]) A. 387, 227 (1912).

stoff geschüttelt, nahm in 12 Stunden 525 ccm von 18° und 775 mm gleich 1,95 Atome Wasserstoff auf. Der hydrierte Ester von reinem angenehmen Estergeruch ging bei 110—117°/14 mm (H.M. 113—115°) in 93% Ausbeute d. Th. über. $D\ \frac{20}{4} = 0{,}9285$.

Analyse. 0,1571 g S.: 0,4198 g CO_2 u. 0,1546 g H_2O.
$C_{12}H_{22}O_2$ ber. 72,65% C u. 11,19% H;
gef. 72,87% C u. 11,01% H.

$n\ \frac{20}{D} = 1{,}4472$. Molekularrefraktion: $C_{12}H_{22}O_2$ ber. 57,07;
gef. 57,06.

4. Trimethylcyclopentylessigsäure.

Verseifung des Aethylesters lieferte die Säure, die bei 142—146°/14 mm (H.M. 144—145°, corr. 148—149) als dickes Oel von schwachem fettigen Geruch in 95% Ausbeute d. Th. überging.

Analyse. 0,1041 g S.: 0,2679 g CO_2 u. 0,0994 g H_2O.
$C_{10}H_{18}O_2$ ber. 70,53% C u. 10,66% H;
gef. 70,20% C u. 10,68% H.

$D\ \frac{20}{4} = 0{,}9713$. $n\ \frac{15}{D} = 1{,}4609$.

Das aus dem mit Thionychlorid bereiteten Säurechlorid (Kp. 104—109°/16 mm) in ätherischer Lösung mit Ammoniak erhaltene feste, gelbliche Amid schmolz bei 105°; 85% Ausbeute d. Th. Das Amid, das sich durch den typischen würzigen Geruch auszeichnete, war in Wasser auch in der Hitze fast unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Nach 3-maligem Umkristallisieren mit 25% Ausbeute aus wenig verd. Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 124°, wo er konstant war. Die letzte Mutterlauge schmolz bei 119°. Die Mischschmelzpunkte mit den Amiden der Säure A (Fp. 145°) und B (125°) gaben, wie zu erwarten, deutliche Depressionen.

Analyse. 3,185 mg S.: 0,2352 ccm N_2 bei 21° u. 760 mm.
$C_{10}H_{19}NO$ ber. 8,28% N; gef. 8,57% N.

Das aus dem Säurechlorid mit Harnstoff in 98% Ausbeute d. Th. erhaltene Ureid schmolz bei 183°, nach 3-maligem Umkristallisieren mit 40% Ausbeute aus anfänglich der 18-fachen, zuletzt der 25-fachen Menge Alkohol konstant bei 198°. Die letzte Mutterlauge schmolz bei 194°. Die Mischschmelzpunkte mit dem Ureid der Säure A Fp. 204° gaben, wie zu erwarten, deutliche Depressionen.

Analyse. 3,035 mg S.: 0,3479 ccm N_2 bei 21° u. 760 mm.

$C_{11}H_{20}O_2N_2$ ber. 13,20% N; gef. 13,35% N.

Das aus dem Säurechlorid in ätherischer Lösung erhaltene Anilid, ein zähes, nicht erstarrendes Oel von schwachem amidartigem Geruch ging fast rückstandslos bei 180—185°/0,5 mm in 85% Ausbeute d. Th. über und erstarrte nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank. Die noch etwas schmierige Masse wurde nach Abpressen auf Ton ganz fest und weiß (25% Ausbeute) und schmolz bei 58° (Sintern ab 55°). Wegen allzu großer Loslöslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln ließ es sich nicht weiter reinigen.

Analyse. 3,183 mg S.: 0,1560 ccm N_2 bei 21° u. 760 mm.

$C_{16}H_{23}NO$ ber. 5,71% N; gef. 5,72% N.

Lebenslauf.

Am 9. Oktober 1909 wurde ich, Martin Reuter, in Leverkusen a.R. als Sohn des Chemikers Dr. O. Reuter geboren. Ich gehöre der protestantischen Konfession an und besitze die preußisch-saarländische Staatsangehörigkeit. Von 1915 bis 1918 besuchte ich die Volksschule, von 1918 bis 1. Februar 1923 und von da ab die Reformrealgymnasien in Opladen (Ldkrs. Solingen) und Dillingen/Saar, welch letzteres ich Ostern 1928 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Sommersemester desselben Jahres ließ ich mich in der philosophischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel immatrikulieren, wo ich am 5. August 1929 das erste Verbandsexamen bestand. Im Wintersemester 1929 ließ ich mich in der naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität zu Frankfurt a.M. immatrikulieren, wo ich am 12. Dezember 1930 das Doktorandum bestand. Dann begann ich auf Anregung von Herrn Professor Dr. J. v. Braun die vorliegende Arbeit, die ich Anfang des Sommersemesters 1933 abschloß. Im Sommer 1930 besuchte ich einen Ferienkurs der Universität Cambridge und im Sommer 1931 einen Ferienkurs der Universität Paris.

Meine akademischen Lehren waren:

in Kiel: Diels, Feist, A. Fraenkel, Geiger, Mumm, Spangenberg, Stenzel, Zahn.

in Frankfurt a.M.: Bonnhoeffer, Borsche, von Braun, W. Fraenkel, F. Hahn, G. Hahn, Magnus, Milléquant, Nacken, Petzold, Schwarz, Wachsmuth.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet. Insbesondere danke ich herzlichst meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. von Braun, für die vielseitigen Anregungen und das lebhafte Interesse, das er stets meiner Arbeit entgegenbrachte.